

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE



GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SECHSUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1893.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

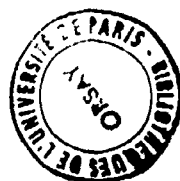
JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.



BAND 48.

LEIPZIG, 1893.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTIL.

(ARTHUR MEINER.)

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.



INHALT

des achtundvierzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(16. Juni 1893.)

	Seite
Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.	
15. C. Stoehr und M. Wagner: Ueber methyirte Dipyridyle	1
16. C. Stoehr: Ueber Piperidinbasen der β -Reihe (Nachtrag)	17
17. C. Stoehr: Ueber Pyrazine	18
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.	
CXXIII. G. N. Vis: Isomere und Verwandte des Analgens	24
E. Ernst: Experimentelle Beiträge zur Kenntniss der Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle in der Luft (Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Naumann zu Giessen)	31
Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.	
VIII. R. Schmidt: Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren	46
C. Häussermann: Ueber das Natriumsalz der Ueberchromsäure	70
M. Fileti: Oxydation und Derivate der Erucasäure (Vorläufige Mittheilung)	72
W. Vaubel: Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom	75
Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.	
11. Th. Decev: Zur Kenntniss der Oxalylverbindungen	78

	Seite
Ad. Claus: Doch noch einmal Hantzsch	80
E. Petersen: Ueber Doppelhalogenverbindungen des Goldes (eine Replik)	88
H. Finger: Ueber Derivate des o-Amidobenzamids	92
A. Michael: Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylendi- carbonsäuremethylester (Vorläufige Mittheilung)	94
M. Dennstedt: Herrn Stoehr zur Erwiderung	95

Drittes und viertes Heft.

(27. Juli 1893.)

K. Jedlicka: Ueber einige Derivate des p-Tertiärbutylphenols	97
E. Molinari: Stereochemie oder Motochemie?	113

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXIV. Ad. Claus: Zur Kenntniss des Chinolins und seiner Derivate	135
CXXV. Ad. Claus u. M. Schöller: Ueber o-Chlorchinolin	140
CXXVI. Ad. Claus u. H. Howitz: o-Bromchinolin	151
CXXVII. Ad. Claus u. P. Grau: Zur Kenntniss der Jodchinoline	160
CXXVIII. Ad. Claus u. C. Massau: Zur Kenntniss des m-Nitrochinolins und seiner Derivate	170
CXXIX. K. Elbs: Ueber Nitrohydrochinon	179
CXXX. K. Elbs: Verfahren zur Darstellung von über- schwefelsaurem Ammonium	185
W. Rudevitsch: Untersuchung eines Dekamaphtens der kau- kasischen Naphta. (Vorläufige Mittheilung)	188
C. Stoehr: Herrn Dennstedt zur Antwort	191

Fünftes Heft.

(7. August 1893.)

K. Jedlicka: Einwirkung von Aethylendiamin auf Nitrophenole, deren Aether und correspondirende Halogenverbindungen	193
T. Ström: Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat und Ammoniak auf Isocapro lacton	209

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CXXXI. Ad. Claus u. Beckenkamp: Zur Kenntniss des Phenylakridins	222
---	-----

V. Griessmeyer: Ueber die Verflüchtigung des Dextrinbegriffes	225
J. Walter: Zur Kenntniss des Orthoameisensäureäthylesters	231
A. Kessler: Einwirkung von Jod auf Natriumpropylat . . .	236

Sechstes und siebentes Heft.

(16. September 1893.)

C. Schall: Ueber die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Natriumverbindungen einiger Phenole	241
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.	
CXXXII. Ad. Claus u. K. Junghanns: ana-Chlorechinolin	253
CXXXIII. Ad. Claus u. G. N. Vis: o-Nitro-ana-Bromchinolin (Richtigstellung)	267
CXXXIV. Ad. Claus u. R. Kayser: meta-Chlorechinolin	270
A. Ammelburg: Ueber die α_1 - α_2 -Amidoacetylnaphtalidmonosulfosäure des Patents Nr. 66354	286
W. Markownikoff u. A. Reformatsky: Untersuchung des bulgarischen Rosenöls	293
W. Vaubel: Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom. II.	315
M. Fileti u. G. Ponzio: Oxydation und Constitution der Erucasäure	323
M. Fileti: Ueber Oxybehensäure	336

Achtes, neuntes und zehntes Heft.

(30. October 1893.)

J. Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen	345
G. Cohn: Condensationsprodukte einbasischer Säuren mit Resorcin	384
R. Schneider: Ueber das Verhalten des Dinatrium-Sulfoplatinats gegen Wasser und über zwei neue Sulfosalze des Platins	412
Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden, mitgetheilt von Prof. R. Schmitt.	
VII. F. Rudolf: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure	425
Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.	
29. Abhandlung: F. Stohmann u. Langbein: Hydrirung geschlossener Ringe	447

V. Merz u. S. Paschkowezky: Ueber eine neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine	454
J. Kondakoff: Ueber die Synthesen unter dem Einfluss von Zinkchlorid	467
G. Ponzio: Ueber die Zusammensetzung des Rüböls	487

Fünftes Heft.

(18. November 1893.)

P. N. Evans: Condensationsprodukte der β -Diketone mit Harnstoff, Guanidin und Thioharnstoff. (Mittheilung aus dem Laboratorium von E. v. Meyer)	489
--	-----

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

56. Nic. Saytzeff: Analyse des Alexoiew'schen schwefelhaltigen Wassers einer in der Nähe der Stadt Samara gelegenen Mineralquelle	518
57. S. Fokyn: Ueber die Oxydation der Diallyloxalsäure mit Kaliumpermanganat	522
S. Robertson: Zur Kenntniss der β -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzp. 216° und deren Derivaten. (Vorläuf. Mittheil.)	534

Zwölftes Heft.

(12. December 1893.)

Aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

C. Paal: Ueber Chinazolin-Synthesen	537
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.	
CXXXV. Ad. Claus: Ueber die Constitution des Benzols	576
F. W. Küster: Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat . .	595
M. Rosenfeld: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Wasser	599
A. Stock: Bemerkungen zur Abhandlung „Zur Kenntniss der Auramine“	601
Berichtigungen	601
Register	602





Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

15. Ueber methylirte Dipyridyle;

von

C. Stoehr und M. Wagner.

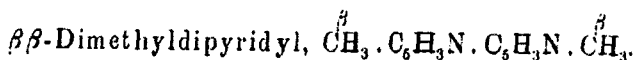
III. Abhandlung.

Im Anschluss an die Untersuchungen über das $\alpha\alpha$ -Dimethyldipyridyl¹⁾ haben wir auch aus dem leicht zugänglich gemachten β -Methylpyridin mittelst metallischem Natrium die entsprechende Dipyridylbase dargestellt und dabei unser Augenmerk auch auf den Verlauf der Reaction gerichtet, namentlich auf den Verbleib des Wasserstoffs. Der Process vollzieht sich wie beim α -Methylpyridin und auch hier werden die beiden Pyridinkerne, wie dies mit Hilfe des Oxydationsproductes der Base festgestellt werden konnte, verkettet durch die γ -Kohlenstoffatome unter Eliminirung des mit letzteren verbundenen Wasserstoffs, also ganz in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen am α -Methylpyridin und am Pyridin selbst. Der ausgeschiedene Wasserstoff wird aber keineswegs frei. Die Reaction vollzieht sich in der Kälte und in verschlossenen Gefässen, ohne dass irgend das Auftreten von Wasserstoff wahrnehmbar wäre. Letzterer wird vielmehr verbraucht zur Hydrirung eines Theiles der Pyridinbase, das beweist das Auftreten von β -Methylpiperidin, sowie anderer secundärer, noch nicht näher untersuchter Basen unter den Produkten der Reaction. Auch die Bildung hochsiedender, basischer Oele, wohl

¹⁾ Heuser u. Stoehr, dies. Journ. [2] 42, 429 u. 44, 404.

2 Stoehr u. Wagner: Ueber methylirte Dipyridyle.

Dihydro-dipyridyle (Di-Methylpyridin), konnte beobachtet werden, ohne dass dieselben vorerst näher untersucht worden wären. Ferner treten Ammoniak und indifferente, kohlenwasserstoffartige Produkte auf, jedoch nur in minimaler Menge. Das überwiegende Hauptprodukt der Reaction (neben unverändertem β -Methylpyridin) ist jedenfalls das



Man erhält diese Base in der gleichen Weise wie das $\alpha\alpha$ -Dimethyldipyridyl, indem man das absolut wasserfreie β -Methylpyridin in der Kälte und in Antheilen von etwa 50 oder 100 Grm. mit der Hälfte seines Gewichts möglichst fein zerschnittenen Natriums behandelt. Die Umwandlung vollzieht sich während einer Einwirkungsdauer von 6—8 Tagen. Letztere auf Wochen oder Monate auszudehnen, hat keinen Zweck; die Resultate sind quantitativ, wie qualitativ so ziemlich die gleichen. Gegenüber dem α -Methylpyridin wirkt das Metall rascher und energischer ein auf das Isomere der β -Reihe, doch verwandelt sich das Ganze nicht in ein trocknes, pulveriges Produkt wie dort, sondern in eine ziemlich dunkel gefärbte, zähflüssige Masse, in welche fest gewordene Antheile, sowie unangegriffenes Natrium eingebettet sind.

Zur Gewinnung des Dipyridyls trägt man die Reactionsmasse vorsichtig in Wasser ein und erhält so eine alkalische Lauge und eine darauf schwimmende Oelschicht. Letztere wird abgetrennt, für sich oder in ätherischer Lösung mit festem Aetzkali entwässert und hierauf am zweckmässigsten der fractionirten Destillation unterworfen. Als erste Fraction erhält man — bis ca. 170° — das unveränderte β -Methylpyridin zurück, etwa 50%, welches aufs Neue mit Natrium behandelt werden kann, dann steigt das Thermometer rasch über 200° und oberhalb 250° bis gegen 300° destillirt ein blassgelbes Oel, in welchem sich beim Stehen rasch Krystalle ausscheiden. Namentlich bei der Hauptfraction, 280° — 290° , erfolgt diese Krystallbildung rasch und so reichlich, dass das ganze Destillat zur festen, krystallinischen Masse erstarrt. Hieraus kann das Dipyridyl zweckmässig isolirt werden durch Absaugen und rasches Auswaschen vor der Pumpe mit trockenem, alkohol-

freiem Aether, wobei die Base als blendend weisse Krystallmasse auf dem Filter bleibt.

Das $\beta\beta$ -Dimethyldipyridyl ist im Gegensatze zum $\alpha\alpha$ -Dimethyldipyridyl in Wasser, auch in heissem Wasser schwer löslich; so lösten sich 2 Grm. in 100 Grm. Wasser erst nach längerem Kochen, zum Theil unter Wasser schmelzend. Beim Abkühlen der heissen wässrigen Lösung scheidet sich die Base ziemlich rasch wieder aus in kleinen, glänzenden, wasserfreien Krystallen. Mit Wasserdampf ist sie nur sehr wenig flüchtig; ihre wässrige Lösung zeigt nur schwach alkalische Reaction. Durch Alkali wird sie aus ihrer wässrigen Lösung abgeschieden in Form feiner Oeltröpfchen, welche die Flüssigkeit milchig trüben und rasch in festen, krystallinischen Zustand übergehen. Alkohol löst die Base sehr leicht und man erhält sie besonders schön krystallisirt, wenn man ihre alkoholische Lösung mit Wasser versetzt; beim allmählichen Eindunsten an der Luft scheiden sich dann prächtige, harte, glänzende, tafelförmige, meist verwachsene Krystalle ab. Ein vorzügliches Krystallisationsmittel ist auch das Ligroin, da dieses in der Hitze die Base reichlich löst, doch nur sehr wenig in der Kälte. Die heisse Lösung in Ligroin scheidet daher beim Erkalten die Base ziemlich vollständig wieder ab in kleinen, glänzenden, tafelförmigen oder prismatischen Krystallen; in der erkalteten Mutterlauge bleibt nur etwa 1% in Lösung. Auch aus Benzol krystallisirt das Dipyridyl sehr schön, Chloroform und Aether lösen es sehr leicht. So schwer auch die Base mit Wasserdämpfen flüchtig ist, verflüchtigt sie sich leicht im trocknen Zustande; schon bei Wasserbadtemperatur sublimirt sie in glänzenden Täfelchen. Sie schmilzt bei 125° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt, und siedet fast unzersetzt bei 298° unter gewöhnlichem Luftdruck; corr. Siedep. ca. 301°. Das Destillat erstarrt sofort zu einer harten, glänzenden Krystallmasse. Ihr spec. Gew. ist grösser als das des Wassers.

Analysirt wurde die aus wasserfreiem Benzol krystallisirte Base.

0,1901 Grm. gaben 0,5420 Grm. CO₂ und 0,1163 Grm. H₂O.

0,1425 Grm. gaben 17,8 Cem. N bei 747,8 Mm. und 11°.

4 Stoehr u. Wagner: Ueber methylirte Dipyridyle.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$:
C	77,75	78,26 %
H	6,78	6,52 „
N	14,6	15,21 „

In der Kälte geruchlos, zeigt die Base beim Erhitzen einen schwachen, angenehmen, fruchtartigen Geruch, an den Geruch von Himbeeren erinnernd. Bromwasser erzeugt in ihrer wässrigen, selbst sehr verdünnten Lösung Abscheidung eines in Wasser sehr schwer löslichen, unbeständigen Bromadditionsproductes. Mit Jodmethyl verbindet sie sich schon in der Kälte zu einem festen, krystallinischen Jodmethylate. Ferrocyanalium erzeugt weder in der Lösung der Base, noch in der ihres Chlorhydrates einen Niederschlag, noch weniger irgend eine Färbung; beim Stehen erfolgt allmählich die Abscheidung eines orange gelben Ferrocyanates.

Salze. In seinen Salzen fungirt das Dimethyldipyridyl als eine zweisäurige Base. Die Salze mit Mineralsäuren sind sehr leicht löslich in Wasser, von den Doppelsalzen sind viele sehr schwer löslich und zeigen grosses Krystallisationsvermögen.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$, kann mit Vortheil benutzt werden zur Reinigung der Base, indem man letztere in absolutem Alkohol löst und in diese alkoholische Lösung trockne, gasförmige Salzsäure einleitet. In Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol scheidet sich dann das salzsaure Salz als blendend weisse Krystallmasse ab. In Wasser ist das Chlorhydrat ungemein leicht löslich, sehr schwer dagegen in Alkohol. Aus heisser alkoholischer Lösung krystallisirt es zum Theil schon in der Hitze aus in feinen, glänzenden Nadeln. Benzol, Aether oder Chloroform lösen das Salz nur äusserst schwer. Seine wässrige Lösung zeigt saure Reaction; in trockenem Zustande erhitzt, sublimirt das Salz gleich Salmiak ohne zu schmelzen, ohne irgend Zersetzung zu erleiden.

0,1742 Grm., bei 105° — 110° getrocknet, gaben 0,3576 Grm. CO_2 und 0,0956 Grm. H_2O .

0,1802 Grm., bei 105° getrocknet, gaben 0,2004 Grm. $AgCl$, entsprechend 0,04947 Grm. Cl .

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$:
C	55,97	56,07 %
H	6,08	5,45 „
Cl	27,41	27,57 „

Das aus Alkohol krystallisirte Salz scheint $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser zu enthalten, welches bei 105° — 110° entweicht, beim Liegen an der Luft ziemlich rasch aber wieder aufgenommen wird.

1. 1,0749 Grm., völlig lufttrocken, verloren bei 4stündigem Erhitzen auf 110° 0,0273 Grm.

2. 0,5976 Grm. verloren bei 105° — 110° 0,0165 Grm.

Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + \frac{1}{2}H_2O$:
H_2O	2,54	2,76	3,38 %.

Da nun aber die Krystalle beim Trocknen nur zum Theil verwitterten, zum Theil ihren Glanz behielten, so ist es wahrscheinlich, dass ein Gemenge des wasserfreien Salzes mit einem Salz $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + H_2O$ vorlag. Die Erklärung hierfür läge in der Abscheidung des Salzes zum Theil aus der noch heissen alkoholischen Lösung: in der Hitze schied sich das wasserfreie, hierauf aus der abgekühlten Lösung das Salz mit 1 Mol. Krystallwasser ab.

Das Platinsalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$, ist charakteristisch ausgezeichnet, einmal durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und zum andern dadurch, dass es sich bei Darstellung in siedend heisser Lösung in Form eines hellgelben Krystallpulvers abscheidet, aus kalter, wässriger Lösung dagegen in flachen, rothgelben Nadeln oder zackigen Blättchen, in beiden Fällen wasserfrei und von gleicher Zusammensetzung.

1. 0,2178 Grm. hellgelbes Salz verloren bei 100° — 110° nichts an Gewicht, und 0,1495 Grm. hinterliessen 0,0495 Grm. Pt.

2. 0,6954 Grm. rothgelbes Salz verloren bei 110° nichts an Gewicht, und 0,1592 Grm. hinterliessen 0,0526 Grm. Pt.

Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$:
Pt	33,11	33,04	32,78 %.

Das einmal abgeschiedene Salz ist in Wasser wie auch in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich; in höherer Temperatur verkohlt es, ohne zu schmelzen. Kocht man dieses normale Platinsalz mit Wasser, so erleidet es ziemlich rasch Zersetzung unter Abgabe von Salzsäure und geht über in das

Platinosalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot PtCl_4$. Nach mehrstündigem Kochen schon ist die Umsetzung eine vollständige; das Platinsalz hat sich als lichtgelber, krystallinischer Niederschlag

6 Stoehr u. Wagner: Ueber methylirte Dipyridyle.

abgeschieden, der getrocknet ein helles, fast weissgelbes Aussehen zeigt und auch in siedendem Wasser so gut wie unlöslich ist. Die Bildung der sog. modificirten Platinsalze findet demnach ebenso bei den Dipyridylen statt wie bei den einfachen Pyridinbasen.

0,1185 Grm., bei 140°–150° getrocknet, hinterliessen 0,0435 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot PtCl_4$:
Pt	36,71	37,37 %.

Das Goldsalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, ist gleich dem Platinsalze in Wasser ungemein schwer löslich. In reinem salzsäurefreiem Wasser ist es fast ganz unlöslich, desgleichen in Alkohol; beim Kochen mit Alkohol erleidet es keinerlei Zersetzung. Bei Gegenwart von Salzsäure löst es sich in Wasser beim Erhitzen auf und scheidet sich aus dieser salzsäuren Lösung beim Abkühlen in feinen, glänzenden, wasserfreien, goldgelben Blättchen ab, welche bei 263° unter Zersetzung schmelzen.

0,7962 Grm. verloren bei 105° nichts an Gewicht und 0,1503 Grm. hinterliessen 0,0683 Grm. Au.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$:
Au	45,44	45,51 %.

Das Quecksilbersalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$, zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Quecksilbersalz von β -Methylpyridin. In reinem, kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, löst sich aber leicht und namentlich beim Erhitzen in Gegenwart von Salzsäure. Aus 0,5 Grm. des Chlorhydrates der Base wurden erhalten 2,4 Grm. des Quecksilbersalzes aus ca. 120 Grm. Flüssigkeit; berechnet 2,43 Grm. Aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt das Salz in glänzenden, breiten, zackigen Nadeln, beim langsamen Abscheiden aus verdünnteren Lösungen erhält man schön ausgebildete, monosymmetrische Prismen. Im Capillarröhrchen erhitzt sintert das Quecksilbersalz gegen 220° und schmilzt bei 221°–222° ohne Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

0,2448 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,1699 Grm. HgS, entsprechend 0,1464 Grm. Hg.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$:
Hg	59,80	59,70 %.

Eine krystallographische Untersuchung des Salzes verdanken wir Hrn. F. Fischer-Berlin, welcher folgende Mittheilung darüber macht:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,53695 : 1 : 0,5329.$$

$$\beta = 69^\circ 18'.$$

Beobachtete Formen: $b = \{101\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $c = \{001\} \infty P$, $s = \{101\} - P \infty$ und $o = \{111\} + P$.

Die farblosen Krystalle sind kurzprismatisch, etwa 2—3 Mm. lang und 1 Mm. dick. Klinopinakoïd und Prismen sind meist von gleicher Grösse. Von den Endflächen herrscht die Basis regelmässig vor:

$$m : m = 53^\circ 20'$$

$$m : c = 71^\circ 35'$$

$$s : c = 34^\circ 30'.$$

Mit Silbernitrat verbindet sich die Base zu einem in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslichen Doppelsalze gleich dem β -Methylpyridin.

Das Pikrat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und scheidet sich aus seiner siedend heissen, wässrigen Lösung beim Abkühlen rasch und nahezu quantitativ ab und zwar in langen, feinen, gelben Nadeln, welche bei 230° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. 0,3 Grm. Chlorhydrat lieferten 0,7 Grm. Pikrat bei 150 Grm. Flüssigkeit, berechnet 0,75 Grm.; beim Umkrystallisiren aus 120 Grm. Wasser schieden sich 0,69 Grm. wieder aus.

0,1515 Grm. gaben 0,2505 Grm. CO_2 und 0,0465 Grm. H_2O .

Gefunden: Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$:

C	45,08	44,86 %
H	3,36	2,50 „

Jodmethylat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3J$. Wie in seinen Salzen zeigt sich dieses Dipyridyl auch in seinem Verhalten gegen Jodalkyle als zweisaurige Base. Die Verbindung mit Jodmethyl erhält man am besten, indem man die Base, gelöst in etwas Methylalkohol, mit dem Haloïdester im Ueberschuss versetzt und der Wechselwirkung bei gewöhnlicher Temperatur überlässt. Nach eintägigem Stehen im verschlossenen Gefäss ist das Ganze zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt, welche in Wasser ungemein leicht löslich ist, ohne indes hygroskopisch zu sein. Dagegen ist dieses Jodmethylat sehr schwer löslich

8 Stoehr u. Wagner: Ueber methylirte Dipyridyle.

in kaltem, absolutem Alkohol und scheidet sich aus der heissen, absolut-alkoholischen Lösung beim Erkalten sehr rasch und fast vollständig ab in Form von langen, gelb gefärbten Nadeln, welche in höherer Temperatur verkohlen, ohne zu schmelzen.

0,1151 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,1150 Grm. AgJ, entsprechend 0,0821 Grm. J.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3J$:
J	58,95	54,27 %.

Das Jodcadmiumsalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3J + CdJ_2$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und auch in heissem Wasser erst bei längerem Kochen. Es scheidet sich aus seiner heissen, wässrigen Lösung in farblosen Krystallaggregaten ab.

0,1469 Grm. gaben 0,1657 Grm. AgJ, entsprechend 0,0895 Grm. J.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3J \cdot CdJ_2$:
J	60,92	60,43 %.

Das Chlormethylat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3Cl$, entsteht aus dem Jodmethylat durch Behandeln mit frisch gefälltem Chlorsilber, ist in Wasser gleich dem Jodmethylat ungemein leicht löslich und scheidet sich beim Eindunsten seiner wässrigen Lösung über Schwefelsäure in grossen, farblosen, wasserklaren Krystallen ab, die aber zum Unterschiede von dem Jodid äusserst hygroskopisch sind, an der Luft begierig Wasser anziehen und in wenigen Minuten zerfliessen. Es wurde daher in Form von Doppelsalzen zur Analyse gebracht.

Das Platinsalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3Cl + PtCl_4$, ist in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlöslich. Aus einer heissen, wässrigen, salzsäurehaltigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig ab in kleinen, blättrigen, wasserfreien Krystallen, welche einmal abgeschieden auch in kochendem Wasser ohne Zusatz von Salzsäure kaum mehr sich lösen. Es verkohlt in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen.

0,1464 Grm. hinterliessen 0,0461 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3Cl \cdot PtCl_4$:
Pt	31,48	31,30 %.

Das Quecksilbersalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3Cl + 4HgCl_2$, ist gleichfalls in Wasser sehr schwer löslich. Aus einer concentrirten, wässrigen Lösung des Chlormethylates scheidet es sich auf Zusatz von Quecksilberchlorid als weisser, amorpher Nieder-

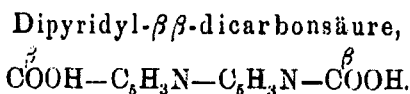
Stoehr u. Wagner: Ueber methyilirte Dipyridyle. 9

schlag ab, der indes rasch krystallinische Structur annimmt. In salzsäurehaltigem Wasser löst es sich beim Erhitzen ziemlich leicht und scheidet sich aus dieser Lösung beim Abkühlen in prachtvollen, centimeterlangen, lebhaft glänzenden Nadeln ab, welche bei 148°—149° schmelzen.

0,2501 Grm. lieferten 0,1700 Grm. HgS, entsprechend 0,1465 Grm. Hg.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{17}N_2 \cdot 2CH_2Cl \cdot 4HgCl_2$:
Hg 58,57	58,47 %.

Die freie Ammoniumbase zu isoliren gelang nicht; sie scheint nur in wässriger Lösung beständig zu sein.



Behufs Aufklärung seiner Constitution wurde das $\beta\beta$ -Dimethyldipyridyl der Oxydation unterworfen. Als Oxydationsmittel kam Permanganat in 1 procent. Lösung zur Anwendung. Nach den beim $\alpha\alpha$ -Dimethyldipyridyl gemachten Erfahrungen¹⁾ konnte nun die Oxydation sich beschränken auf eine der Methylgruppen oder es konnten beide Methylgruppen in Carboxyl übergeführt werden unter Bildung einer Dipyridyldicarbonsäure, oder aber auch, es konnte letztere noch weitere Oxydation erleiden zu einer Dicarbonsäure des Pyridins selbst. In diesem Falle gestaltete sich die Lösung der Constitutionsfrage am einfachsten. Es handelte sich dann nur um Identificirung der gebildeten Pyridindicarbonsäure mit einer der bekannten sechs Säuren, von welchen übrigens nur drei in Frage kommen konnten, die Chinolinsäure, die Dinicotinsäure oder die Isoinchomeronensäure, insofern ja einem der beiden Carboxyle die β -Stellung zukommen musste im Hinblick auf die Entstehung des Dipyridyls aus β -Methylpyridin. Diese einfachste Lösung konnte indes nicht erzielt werden. Auch bei Anwendung von doppelt so viel Oxydationsmittel wie beim $\alpha\alpha$ -Dimethyldipyridyl bleibt die Oxydation doch beschränkt auf die beiden Methylgruppen unter Erhaltung des Dipyridylkernes und Bildung einer Dipyridyl- $\beta\beta$ -dicarbonsäure. Letztere erweist sich demnach weit widerstandsfähiger gegenüber der oxydirenden Ein-

¹⁾ Heuser u. Stoehr, dies. Journ. 42, 438 u. 44, 404.

10 Stoehr u. Wagner: Ueber methyilirte Dipyrindyle.

wirkung des Permanganates als die Dipyrindyl- $\alpha\alpha$ -dicarbonsäure mit ihren dem Stickstoff benachbarten Carboxylen. Aber auch mit Hilfe dieses Oxydationsproduktes konnte die Constitutionsfrage vollkommen gelöst werden, da sich die beiden Carboxyle leicht und quantitativ abspalten liessen und das so erhaltene Dipyrindyl mit dem bekannten $\gamma\gamma$ -Dipyrindyl identificirt werden konnte.

Was die Ausführung der Oxydation betrifft, so ist es völlig gleichgültig sowohl hinsichtlich des quantitativen als des qualitativen Ergebnisses, ob man den Process in der Kälte vor sich gehen lässt oder in der Wärme. Die Base erweist sich gegen Permanganat in beiden Fällen sehr widerstandsfähig. In der Kälte erfolgt die Einwirkung sehr träge und ist auch nach Wochen nicht beendet. Bei Wasserbadtemperatur erfolgt die Oxydation gleichfalls nur allmählich; so bedurfte es eines 4 tägigen Erhitzens auf dem Wasserbade, um 4 Grm. der Base mit 20 Grm. Permanganat in 2 Lit. Wasser zu oxydiren, wobei etwa die gleiche Menge an Dipyrindyl-dicarbonsäure — und nur diese Säure — erhalten wurde.

Die Isolirung des Oxydationsproduktes nach Reduction des letzten Restes von Permanganat mittelst schwefliger Säure geschah in der Weise, dass das Filtrat vom Braunstein und dessen zweimalige Auskochungen im Kohlensäurestrom eingedampft und hierauf mit Salpetersäure genau neutralisirt wurden. Nach dem Einengen auf ein kleines Volumen wurde der grösste Theil des Salpeters mittelst absolutem Alkohol entfernt und aus dem Filtrat die Säure mit essigsauerm Kupfer in Form ihres Kupfersalzes abgeschieden. Dieses Kupfersalz bildet einen amorphen, lichtblauen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag, gleicht also dem nicotinsäuren Kupfer. Seine Zersetzung durch Schwefelwasserstoff lieferte die freie Säure.

Die Dipyrindyl- $\beta\beta$ -dicarbonsäure, wie sie aus dem Kupfersalze gewonnen wird, scheidet sich gewöhnlich in blau bis violett gefärbten Krystallen ab, doch ist diese Färbung keineswegs charakteristisch für die Substanz, denn sie geht bei weiterer Reinigung verloren und dürfte wohl von Spuren unzersetzten Kupfersalzes herrühren. Die reine Säure ist farblos, äusserst wenig löslich in kaltem, sowie auch schwer löslich in heissem Wasser. Aus ihrer wässrigen Lösung scheidet sie sich ab in

kleinen, lebhaft glänzenden, prismatischen Krystallen, die gewöhnlich einzeln und sehr schön ausgebildet sind. Ihre Löslichkeit in Wasser ist merkwürdiger Weise eine grössere als die der $\gamma\gamma$ -Dipyridyl- $\alpha\alpha$ -dicarbonsäure. Alkohol löst die Säure gleichfalls nur sehr schwer, noch weit weniger löst sie sich in Aether, Chloroform und Benzol. Sie wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt und kann bis 280° erhitzt werden, ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden. Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält 2 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 100° abgibt; auch bei längerem Liegen an der Luft verwittert sie allmählich. Aus heisser, wässriger Lösung pflegt sie sich wasserfrei abzuscheiden.

0,7989 Grm. verloren bei 110° 0,1021 Grm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_8N_2 \cdot (COOH)_2 + 2H_2O$:
H ₂ O 12,81	12,85 %.

0,1222 Grm., bei 110° getrocknet, lieferten 0,2660 Grm. CO₂ und 0,0411 Grm. H₂O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_8N_2(COOH)_2$:
C 59,33	59,01 %.
H 3,68	3,27 „.

Von den Salzen der Säure sind die der Alkalien und der alkalischen Erden mehr oder weniger leicht löslich, die Metallsalze dagegen meist schwer löslich oder unlöslich in Wasser.

Das Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in farblosen, strahligen Krystallen. In Alkohol ist es fast unlöslich; diese seine Eigenschaft kann mit Vortheil benutzt werden zur Reinigung der Säure. Von den Salzen der alkalischen Erden krystallisirt namentlich das Kalksalz sehr schön, in glänzenden, wohlausgebildeten Prismen, die einmal gebildet in Wasser sich schwer wieder lösen.

Das Kupfersalz ist ein lichtblauer, amorpher, auch in heissem Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag. Das Silbersalz bildet einen farblosen, gelatinösen, das Bleisalz einen farblosen, amorphen Niederschlag, beide in Wasser fast unlöslich. Auch das Quecksilbersalz, Kobaltsalz, Nickelsalz etc. sind schwer lösliche oder unlösliche amorphe Niederschläge.

Zur Ermittlung der Constitution dieser Säure war es nun erforderlich, die Carboxylgruppen abzuspalten, um zu dem Dipyridyl zu gelangen. Am leichtesten konnte dies erzielt werden durch Erhitzen mit Eisessig im geschlossenen Rohr. Die Abspaltung vollzog sich bei 7stündigem Erhitzen auf 300° glatt und nahezu quantitativ, ohne dass nennenswerthe anderweitige Zersetzungen eingetreten wären.¹⁾ Der Röhreninhalt wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand ammoniakalisch gemacht, abermals bei gelinder Wärme zur Trockne gedunstet, und dem nun verbliebenen Rückstand von Salmiak und Base die letztere mittelst Ligroin entzogen. Beim Verdunsten dieses Lösungsmittels hinterblieb eine blendend weisse Krystallmasse, welche aus Wasser umkrystallisirt wurde. Aus der heissen, wässrigen Lösung schied sich beim Abkühlen die Base in feinen, glänzenden Nadeln ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllten. Die abfiltrirten und an der Luft getrockneten Krystalle verwitterten im Exsiccator über Schwefelsäure, enthielten also Krystallwasser. Wasserfrei schmolzen sie glatt bei 111°—112° und erwiesen sich dadurch, sowie durch ihr ganzes übriges Verhalten als $\gamma\gamma$ -Dipyridyl, wie dasselbe auch erhalten wurde aus der Dipyridyl- $\alpha\alpha$ -dicarbonsäure²⁾ beim Abspalten der Carboxyle mittelst Eisessig bei 180°. Dieses Dipyridyl zeigte gegen Ferrocyanalium genau das gleiche Verhalten, wie dies früher²⁾ bereits angegeben wurde. Es entsteht durch das Cyansalz eine klare, hell braunrothe Lösung, welche beim Stehen an der Luft sich ziemlich rasch dunkler bis kirschroth färbt und allmählich beim Eindunsten an der Luft glänzende Blättchen abscheidet, wahrscheinlich des Ferrocyanates.

Zum weiteren Vergleich mit dem $\gamma\gamma$ -Dipyridyl wurde diese aus der Dicarbonsäure gewonnene Base noch übergeführt in das

Platinsalz, $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Auch dieses Salz zeigte dieselbe Schwerlöslichkeit in Wasser und krystallisirte in denselben dünnen, wasserfreien Blättchen, wie dies beim

¹⁾ Auch aus der Nicotinsäure kann auf diese Weise glatt und quantitativ unter Abspaltung von Kohlendioxyd Pyridin erhalten werden.

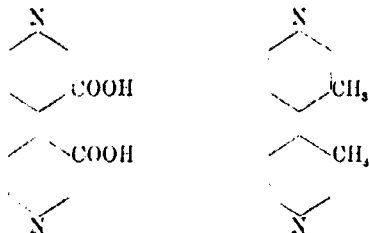
²⁾ Heuser u. Stoehr, dies. Journ. [2] 44, 407.

Platinsalz des $\gamma\gamma$ -Dipyridyls beobachtet wurde. Das einmal gebildete Salz ist in Wasser äusserst schwer löslich. Es verkohlt in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen.

0,1234 Grm. hinterliessen 0,0425 Grm. Pt.

Gefunden:	Berechnet für	$C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$:
Pt 34,44		34,40 %.

Hiermit ist die Identität des Dipyridyls, wie es aus der Dicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure gewonnen wurde, mit dem $\gamma\gamma$ -Dipyridyl vollkommen erwiesen. Daraus ergibt sich zugleich auch die Constitution dieser Dicarbonsäure, sowie jene des Dimethyldipyridyls selbst. Sie findet ihren bildlichen Ausdruck in den Formeln:



und es ist demgemäss das aus β -Methylpyridin mittelst Natrium erhaltene zweifach methyilirte Dipyridyl zu bezeichnen als $\beta\beta$ -Dimethyl- $\gamma\gamma$ -dipyridyl, sein Oxydationsprodukt als $\gamma\gamma$ -Dipyridyl- $\beta\beta$ -dicarbonsäure.

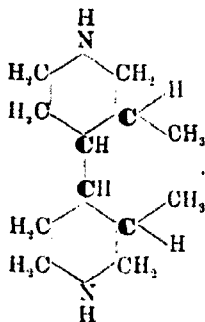
$\beta\beta$ -Dimethyl- $\gamma\gamma$ -dipiperidyl, $C_{12}H_{24}N_2$.

Gleich den Pyridinbasen vermögen auch die tertiären Dipyridyle Wasserstoff aufzunehmen und — abgesehen von den Zwischenstufen der Hydrirung, von Di-, Tetra- etc. hydrobasen — leicht überzugehen in die secundären Basen der Piperidinreihe. Dieser Uebergang vom Pyridin zum Piperidin kann sich vollziehen an beiden Pyridinkernen unter Bildung von bisecundären Dipiperidylen der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{4n}$ oder aber er kann beschränkt bleiben auf den einen der beiden Pyridinkerne, wobei dann Basen entstehen von der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{4n-6}N_2$, Körper, welche der Pyridin- und Piperidinreihe zugleich angehören, tertiäre und secundäre Natur in sich vereinigen. Zur Gewinnung von Basen der letzteren Art

14 Stoehr u. Wagner: Ueber methyilirte Dipyridyle.

hat sich Zinn und Salzsäure als geeignetes Hydrirungsmittel erwiesen beim $\beta\beta$ -Dipyridyl¹⁾, sowie beim $\gamma\gamma$ -Dipyridyl.²⁾ Merkwürdiger Weise konnten wir bei unserem dimethyilirten $\gamma\gamma$ -Dipyridyl ebenso wenig Erfolge damit erzielen als beim $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\gamma\gamma$ -dipyridyl; in beiden Fällen wurde auch bei energischer Einwirkung und Anwendung des Reductionsmittels in grossem Ueberschuss nur das unveränderte Dipyridyl wiedergewonnen.

Dagegen konnte mit Hülfe von Natrium leicht das bisecundäre Dipiperidyl dargestellt werden, welches erhöhtes Interesse beansprucht insofern als es eine Kette von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen enthält, welche in nachstehender Formel durch den Druck hervorgehoben sind:



Die Asymmetrie der beiden γ -Kohlenstoffatome ist natürlich nur eine relative, d. h. abhängig von jener der β -Kohlenstoffatome und geht verloren, sobald Wasserstoff an Stelle der Methylgruppen tritt. Diese Base, sowie das ähnliche Verhältnisse aufweisende $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\gamma\gamma$ -dipiperidyl sollen daher zu Studien über optische und geometrische Isomeren benutzt werden. Einstweilen möge hier nur eine kurze Mittheilung erfolgen über das Hauptprodukt der Reduction, das

$\beta\beta$ -Dimethyl- $\gamma\gamma$ -dipiperidyl, $C_{12}H_{24}N_2$. Dasselbe lässt sich mit Hülfe seines in absolutem Alkohol unlöslichen Chlorhydrates leicht in völliger Reinheit gewinnen. Beim Zerlegen desselben mittelst Kali scheidet es sich ab in Form

¹⁾ Skraup u. Vortmann, Wien. Mon. 4, 597.

²⁾ Weidel u. Russo, das. 3, 667.

eines Oeles; welches am vortheilhaftesten mit alkoholfreiem Aether der alkalischen Lauge entzogen und in dieser ätherischen Lösung mit festem Aetzkali getrocknet wird. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt ein ziemlich dickflüssiges, farbloses Oel, welches völlig unzersetzt und constant vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 291°—292° siedet; corrigirter Siedep. 299°—300°. Die destillirte Base stellt ein wasserklares, stark lichtbrechendes, ziemlich schwer flüssiges Oel dar, das in einer Kältemischung nur noch zähflüssiger wird, ohne in den starren Zustand überzugehen. Dagegen wandelt es sich bei mehrtägigem Stehen in sorgfältig verschlossenem Gefässe allmählich um in prachtvoll glänzende, grosse, wasserklare, prismatische Krystalle, die indes an der Luft noch begieriger Wasser anziehen als Kohlensäure und infolge dessen rasch zerfliessen. Zum Unterschiede von dem tertiären Dipyridyl löst sich dieses Hydroprodukt ungemein leicht in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit. Auch Alkohol und Aether lösen die Base leicht. Sie besitzt einen bitteren Geschmack und schwachen, narcotischen Geruch, der lebhaft an Spartein erinnert.

Wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaft wurde sie in Form ihres Chlorhydrates analysirt.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$, löst sich spielend leicht in Wasser, ist dagegen, wie bereits erwähnt, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Es krystallisirt wasserfrei in blendend weissen Nadeln, die bis 290° erhitzt werden können, ohne zu schmelzen oder Zersetzung zu erleiden.

1. 0,1408 Grm., bei 100°—110° getrocknet, lieferten 0,2744 Grm. CO_2 und 0,1244 Grm. H_2O .

2. 0,1450 Grm., bei 100°—110° getrocknet, gaben 0,2335 Grm. CO_2 und 0,1270 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$:
C	53,12	53,31	53,57 %
H	9,80	9,72	9,67 „

Das Platinsalz, $C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist im Gegensatze zu jenem der Tertiärbase in Wasser ziemlich leicht löslich, namentlich in heissem Wasser und scheidet sich

16 Stoehr u. Wagner: Ueber methyilirte Dipyridyle.

aus seiner wässrigen Lösung in feinen Blättchen von rothgelber Farbe ab, welche sich gegen 250° dunkler färben und bei 256° — 258° schmelzen. Das Salz enthält $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welche in höherer Temperatur leicht abgegeben werden.

1. 0,5482 Grm., 1 Tag an der Luft getrocknet, verloren 0,0415 Grm. bei 105° — 110° .

2. 0,2914 Grm., 2 Tage an der Luft getrocknet, verloren 0,0206 Grm. bei 105° — 110° .

Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.
H ₂ O	7,59	7,03
		C ₁₂ H ₂₄ N ₂ · 2 HCl · PtCl ₄ + 2½ H ₂ O:
		6,92 %.

0,1607 Grm., bei 110° getrocknet, hinterliessen 0,0516 Grm. Pt.

Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.
Pt	32,10	32,13 %.
		C ₁₂ H ₂₄ N ₂ · 2 HCl · PtCl ₄ :

Das Quecksilbersalz, C₁₂H₂₄N₂ · 2 HCl · 4 HgCl₂, ist gleichfalls in Wasser ziemlich leicht löslich und unterscheidet sich dadurch wesentlich von jenem des Dipyridyls. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich ab in feinen, nadelförmigen Krystallen, welche bei 210° — 211° ohne Zersetzung schmelzen.

0,2378 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, lieferten 0,1609 Grm. HgS, entsprechend 0,1387 Grm. Hg.

Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.
Hg	58,46	59,17 %.
		C ₁₂ H ₂₄ N ₂ · 2 HCl · 4 HgCl ₂ :

Das Jodcadmiumsalz, C₁₂H₂₄N₂ · 2 HJ · CdJ₂, bildet in Wasser schwer lösliche, wasserfreie, farblose Krystalle, welche bei 270° — 272° schmelzen.

0,1542 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1777 Grm. AgJ, entsprechend 0,0960 Grm. J.

Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.
J	62,25	62,10 %.
		C ₁₂ H ₂₄ N ₂ · 2 HJ · CdJ ₂ :

Das Nitrosamin scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber allmählich krystallinisch.

Kiel, im Mai 1893.

16. Ueber Piperidinbasen der β -Reihe;

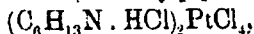
von

C. Stoehr.

Nachtrag.

Als Nachtrag zu meiner Abhandlung: „Ueber Pyridin- und Piperidinbasen der β -Reihe“¹⁾ sollen bei dieser Gelegenheit noch ein paar ergänzende Mittheilungen gemacht werden, welche seiner Zeit in erwähnter Abhandlung keine Aufnahme mehr finden konnten. Sie betreffen das β -Methylpiperidin-Platinsalz und das β -Aethylpiperidin-Goldsalz.

Das Platinsalz des β -Methylpiperidins,



soll nach den Angaben von Hesekei²⁾ in Wasser ziemlich leicht löslich sein, in orange gelben Säulen krystallisiren, die an der Luft schnell verwittern und bei 192° unter Zersetzung schmelzen.

Dieses Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in gut ausgebildeten, langen, rothen Prismen, etwa von der Farbe des Kaliumbichromates. Die Krystalle zeigen nicht im Geringsten Verwitterungserscheinungen weder beim Liegen an der Luft, noch beim Erhitzen auf 100° , enthalten überhaupt kein Krystallwasser und schmelzen nicht bei 192° , sondern bei 207° unter lebhafter Gasentwicklung und Zersetzung.

0,1998 Grm. hinterliessen 0,0606 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$:
Pt	31,93	32,02 %.

Eine krystallographische Untersuchung des Salzes verdanke ich Hrn. F. Fischer-Berlin.

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0,75905 : 1 : 0,2698.

Beobachtete Formen: m = {110} ∞ P, n = {120} ∞ P²,

a = {100} ∞ P ∞ , r = {101} P ∞ , o = {111} P.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 45, 20.

²⁾ Ber. 18, 912, sowie dessen Dissertation, feruer Ann. Chem. 247, 67.

Die Krystalle sind von prismatischem Habitus, bis 8 Mm. lang und 2 Mm. dick.

Von genannten Formen treten vorherrschend auf die beiden Prismen und die Pyramide.

Beobachtet:

$$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 74^\circ 24'$$

$$r : r = (101) : (10\bar{1}) = 39^\circ 0'$$

Das Goldsalz des β -Aethylpiperidins, $C_7H_{16}N.HCl.AuCl_3$, scheidet sich, wie bereits früher erwähnt, aus verdünnten, wässrigen Lösungen in wohlausgebildeten, glänzenden Krystallen ab von rhomboëdrischem Habitus.

Ihre krystallographische Untersuchung verdanke ich ebenfalls Hrn. F. Fischer, der mir folgende Mittheilung darüber macht:

Krystallsystem: tetragonal.

$$a : c = 1 : 1,0648.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $c = \{001\} o P$, $p = \{111\} P$,
 $n = \{010\} \infty P \infty$ und $o = \{021\} 2 P \infty$.

Die Krystalle sind meist tafelförmig nach der Basis.

Beobachtet:

$$m : p = (110) : (111) = 33^\circ 36'.$$

Kiel, im Mai 1898.

17. Ueber Pyrazine;

von

C. Stoehr.

II. Abhandlung.

In meiner letzten Abhandlung¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich neben anderen Basen der Pyrazinreihe auch deren Stammsubstanz kurz beschrieben, das Pyrazin, wie dieses erhalten wurde aus seinem Hexahydroprodukt, dem Piperazin, bei der Destillation über Zinkstaub. Wie kaum anders sich erwarten liess, wurde bei diesem Process nicht etwa dem Piperazin glatt Wasserstoff entzogen, ein Theil der Hydrobase erlitt weit tiefer gehende Zersetzung, eine zersplitternde Wirkung machte sich geltend und so entstanden neben dem Pyrazin

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 439.

selbst auch Homologe dieser Base, deren Untersuchung mich zur Zeit noch beschäftigt. In Folge dieses Auftretens von Homologen bereitet die Reingewinnung von Pyrazin auf diesem Wege nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Dagegen durfte ein direct reines Produkt erwartet werden aus den Carbonsäuren des Pyrazins; aus letzteren sollte daher die Base durch Abspalten von Kohlendioxyd dargestellt werden.

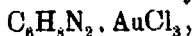
Inzwischen ist L. Wolff¹⁾ auf diesem Wege gleichfalls zum Pyrazin gelangt. Die Resultate seiner Untersuchung weichen indes in einigen Punkten nicht unwesentlich ab von den meinigen. Abgesehen von der Base selbst werden von Wolff namentlich über das Goldsalz Mittheilungen gemacht, die mit meinen Befunden nicht im Einklang stehen und es zweifelhaft erscheinen liessen, ob in beiden Fällen die gleiche Base vorlag. Um hierüber Aufschluss zu gewinnen, habe ich zunächst das Goldsalz des Pyrazins, sowie gleichzeitig auch die Goldsalze der homologen Pyrazine, des Dimethyl- sowie des Dimethyläthylpyrazins, einer erneuten Untersuchung unterzogen und dabei gefunden, dass die Goldsalze der Pyrazine ganz in derselben Weise, d. h. unter Verlust von Salzsäure übergehen in die sogenannten modificirten Salze, wie dies an den Platinsalzen beobachtet wurde. Dieser Uebergang vollzieht sich bei den Goldsalzen sogar noch weit leichter, weit rascher als bei den Platinsalzen. Gleich den Platinverbindungen unterscheiden sich diese Aurosalze schon durch ihre Farbe wesentlich von den normalen Goldsalzen; sie besitzen einen weit lichterem, helleren Farbenton. Abweichend von den Platinsalzen verhalten sie sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit; sie zeigen nicht die gleiche Unlöslichkeit in Wasser wie jene, sondern sind in heissem Wasser mehr oder minder leicht löslich und können aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt werden, während die einmal abgeschiedenen Platinsalze auch in siedendem Wasser so gut wie unlöslich sind. Bei den Pyridinbasen scheint die Bildung solcher Aurosalze nur ausnahmsweise stattzufinden, so beim β -Aethylpyridin.²⁾ Die normalen Goldsalze der Pyrazine dagegen erleiden Salzsäure-

¹⁾ Ber. 26, 721.

²⁾ Dies. Journ. [2] 45, 38 u. 10.

verlust schon durch Behandeln mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, sind also nur beständig in trockenem Zustande oder in salzsaurer und zwar in stark salzsaurer Lösung. Die Bildung eines solchen Aurosalzes wurde bereits beobachtet beim 2,5-Dimethylpyrazin¹⁾, diese Beobachtung damals aber nicht weiter verfolgt.

Dieses Aurosalz des Dimethylpyrazins,



wurde nun dargestellt aus dem normalen Goldsalze. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Schon beim Uebergiessen des letzteren mit Wasser beginnen die rothgelben, glänzenden Nadeln sich umzuwandeln in ein lichtgelbes Produkt. Rasch und glatt vollzieht sich diese Umwandlung beim Erhitzen. Nach wenigen Minuten ist das normale Salz in Lösung gegangen und beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Aurosalz ab in langen, flachen, glänzenden Nadeln oder Blättchen von kanariengelber Farbe. Die Krystalle sind wasserfrei und zeigen ungefähr den gleichen Schmelzpunkt wie das normale Salz, 153°; ihr Schmelzpunkt ist wenig scharf und wird je nach rascherem oder langsamerem Erhitzen einige Grade höher oder tiefer gefunden.

0,1250 Grm. hinterliessen bei directem Glühen 0,0599 Grm. Au.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$:
Au 47,92	47,84 %.

Das Goldsalz des Dimethyläthylpyrazins erleidet noch leichter Zersetzung; es ist nur in der Kälte beständig und wird beim Erhitzen selbst in Gegenwart von Salzsäure sofort und vollständig zersetzt unter Abcheidung von metallischem Gold.

Das Goldsalz des Pyrazins (aus Acetalamin) sollte nach Wolff²⁾ die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2(\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ besitzen und in gelben, glänzenden Blättchen krystallisiren vom ungefähren Schmelzpunkte 200°. Neuerdings wurde nun für ein bei ca. 200° schmelzendes Goldsalz des Pyrazins (aus Pyrazincarbonensäure) die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$ aufgestellt und jene abweichende frühere Formel von Wolff zu erklären ver-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 459.

²⁾ Ber. 21, 1451.

sucht durch die Annahme, dass es unmöglich sei, eine directe Goldbestimmung in der gebräuchlichen Weise auszuführen, da sich hierbei stets etwas Gold verflüchtige. Es dürfte schwer sein, diese Annahme zu rechtfertigen; es liegt doch viel näher, die völlige Reinheit der Substanz in Frage zu ziehen. Die Bildung von Pyrazin aus Acetalamin, so wahrscheinlich sie auch sein mag, ist doch keineswegs erwiesen. Jedenfalls kann ich heute meine Vermuthung von früher bestätigen, dass diese von Wolff gemachte Annahme auf Täuschung beruht.

Das normale Goldsalz des Pyrazins besitzt, wie bereits früher mitgetheilt, die Zusammensetzung $C_4H_4N_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ und krystallisirt wasserfrei in prächtigen, goldgelben Blättchen, welche gleich dem Pyridingoldsalze sehr hoch schmelzen, bei 245° unter lebhafter Zersetzung. Ein seit ca. 8 Monaten zwischen zwei Uhrgläsern aufbewahrtes Präparat hatte an der Oberfläche seinen Glanz verloren, zeigte ein verwittertes Aussehen; die nicht an der Oberfläche befindlichen Theile hatten ihr altes Aussehen unverändert bewahrt. Dieses Salz wurde nun mit Wasser übergossen und sofort trat die auch beim Dimethylpyrazingoldsalze beobachtete Veränderung ein. Das Salz verlor seine goldgelbe Farbe, wurde lichtgelb. Beim Kochen löste sich alles ziemlich leicht auf und aus der erkaltenden Lösung schied sich ein weit heller gefärbtes, kanariengelbes Salz ab in glänzenden, äusserst dünnen, breiten Nadeln. Dieses Aurosalz schmolz unscharf bei 202° — 204° und darf demnach betrachtet werden als jenes Salz, welches auch Wolff in Händen hatte.

0,1200 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen bei directem Glühen 0,0614 Grm. Au.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4H_4N_4 \cdot AuCl_3$:
Au	51,17	51,31 %.

Damit sind bezüglich des Goldsalzes alle seitherigen Differenzen beseitigt und ich hoffe, das nämliche auch bez. der Base selbst zu erreichen, sobald mir mehr Material zur Verfügung steht.

Das normale Platinsalz des Pyrazins ist wie das Goldsalz nur in stark salzsaurer Lösung beständig und krystallisirt daraus in rothgelben, glänzenden Prismen, die über Schwefelsäure verwittern unter Verlust von Krystallwasser, vielleicht

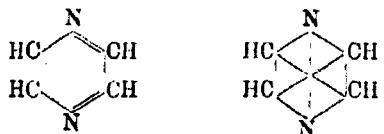
auch von Salzsäure, was noch ermittelt werden soll. Beim Behandeln des normalen Salzes mit Wasser erhält man schon in der Kälte, weit schneller noch beim Erhitzen das Platinosalz, $C_4H_4N_2 \cdot PtCl_4$, als einen lichtgelben, in kaltem Wasser fast unlöslichen, gelatinösen Niederschlag; in heissem Wasser ist dieses Platinosalz nicht unbeträchtlich löslich. In höherer Temperatur verkohlt es ohne zu schmelzen.

Auch dieser leichte Uebergang in säurefreie Doppelverbindungen zeigt die schwach basische Natur der Pyrazine, unter welchen das Pyrazin selbst als die schwächste Basis erscheint.

Das Pyrazin-Pikrat, $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in heissem. Aus seiner heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es beim Abkühlen in derben, glänzenden Prismen, die bei 156° schmelzen; beim Liegen an der Luft tritt allmählich Bräunung ein.

Mit Brom bildet das Pyrazin ein äusserst unbeständiges Additionsprodukt.

Zum Schlusse möchte ich noch der Constitution des Pyrazins ein paar Worte widmen. Nach dem derzeitigen Stand unseres Wissens dürfte dieselbe am besten ihren bildlichen Ausdruck finden durch eine der beiden Formeln:



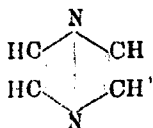
Nach der ersten Formulirung würden sich die „inneren“ Valenzen nur in peripheren Bindungen, nach der letzteren nur in centralen, in para-Bindungen bethätigen. Die erstere dieser Formeln wurde bereits von Wleugel¹⁾, später auch von Oeconomides²⁾ für die Ketine in Betracht gezogen, von mir selbst³⁾ für die Diazine aus Glycerin als ich dieselben noch für verschieden halten musste von den Ketinen und es ist nicht einzusehen, warum diese (oder die zweite Formel) mit den gefundenen Thatsachen nur schwer in Einklang zu bringen sein soll, wie Wolff meint. Allem bis jetzt aufgefundenen That-

¹⁾ Ber. 15, 1056.

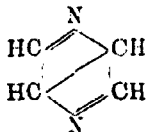
²⁾ Das. 19, 2524.

³⁾ Dis. Journ. [2] 48, 159.

sächlichen — der tertiären Natur, der Fähigkeit, Brom zu addiren etc. — tragen diese beiden Formeln mindestens ebenso gut Rechnung, als die von Wolff aufgestellte Formel:



nach welcher die beiden Stickstoffatome — und nur diese — sich in directer, in para-Bindung befinden sollen. Die verschiedenen Bildungsweisen der Pyrazine lassen die letztere Formel nicht als besseren Ausdruck für die Constitution des Pyrazins erscheinen. Aus der Bildung von Tetramethylpyrazin aus β -Bromlävulinsäure könnte man ebenso gut die Formel



ableiten, sie hätte jedenfalls mehr Berechtigung, als die Annahme der intermediären Bildung eines Piperazinderivates bei der Entstehung von Tetramethyldiphenyldihydropyrazin aus β -Bromlävulinsäure und Anilin (Ber. 20, 431).

Einstweilen erscheint mir jede Discussion über diesen Gegenstand ziemlich aussichtslos, und ist es Geschmacksache, welcher Formel man den Vorzug geben will. Vielleicht vermögen die di-, resp. tetrahydrirten Pyrazine in dieser Hinsicht eine Entscheidung zu liefern. Wenn auch mit A. v. Baeyer aus dem Verlauf der Reduction eines Benzolderivates kein Schluss gezogen werden kann auf die Constitution des Benzols, so wird ein solcher hinsichtlich der Constitution des Pyrazins vielleicht ermöglicht gerade durch die Reduction dieser Basen oder ihrer Derivate. Die fraglichen Formeln verlangen zwar die gleiche Anzahl von Dihydro- sowohl, als Tetrahydroderivaten, doch von durchaus verschiedenem chemischen Charakter. Die erste Formel ist vor den anderen dadurch ausgezeichnet, dass sie weder ein biscundäres Dihydropyrazin, noch ein bitertiäres Tetrahydropyrazin zulässt. Ueber Versuche in dieser Richtung hoffe ich bald Näheres mittheilen zu können.

Kiel, im Mai 1893.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXIII. Isomere und Verwandte des Analgens;

von

G. N. Vis.

Vor mehreren Monaten machte ich in diesem Journal Mittheilungen über Arbeiten zur Herstellung eines Nervinums, nämlich des ortho-Aethoxy-ana-monoacetylamidochinolins (Bd. 45, S. 530 u. f.). Diesem Körper schliesst sich aufs Engste die entsprechende Benzoylverbindung an, welche, da sie den Vorzug der Geschmacklosigkeit vor der Acetylverbindung besitzt, sonst aber in therapeutischer Beziehung dieselben Wirkungen äusserst, nunmehr ausschliesslich fabrikatorisch hergestellt und unter dem Namen Analgen in den Handel gebracht wird.

Ausführliche Mittheilungen über seine Wirksamkeit, welche theilweise aus der Freiburger Klinik, theilweise aus der Nervenabtheilung der K. Charité zu Berlin, theilweise aus der Breslauer Klinik stammen, liegen in der „deutschen medicinischen Wochenschrift Nr. 44 vom 3. November 1893 vor.¹⁾

Es erübrigt noch, über die Herstellung dieses Körpers, sowie über isomere und verwandte Derivate desselben zu berichten, welche alle eine mehr oder weniger ähnliche Wirkung zeigen. Mittheilungen hierüber verdanke ich Hrn. Dr. Stephan, Director des Burgerziekenhuis in Amsterdam, dem ich an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen meinen Dank sagen möchte.

ortho-Aethoxy-ana-monobenzoylamidochinolin (Analgen).

Die Herstellung der Zwischenprodukte findet sich in dies. Journ. 45, 530 u. f. Nachdem das Aethoxynitrochinolin mit Eisen reducirt ist, wird das ortho-Aethoxy-ana-amidochinolin

¹⁾ Ferner: Aerztlicher Centralanzeiger Nr. 8, vom 20. Februar 1893. Reichs-Medicinalanzeiger Nr. 4. 1893. Münchener med. Wochenschrift Nr. 14, vom 4. April 1893.

der Reduktionsmasse mit Wasser entzogen, und die wässrige Lösung sofort nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoylirt. Die Anwendung von Sodalösung an Stelle von kaustischen Laugen erwies sich als geeigneter. Das Benzoylprodukt bildet sich sofort und zwar quantitativ. Es fällt als fast weisses schweres Pulver nieder und stellt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Kryställchen dar, welche in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem sehr schwer, in Wasser unlöslich sind. Das Chinolinstickstoffatom äussert noch seine basischen Eigenschaften, indem der Körper in verdünnten Säuren löslich ist. Beim Lösen der Salze tritt Dissociation ein. Das Benzoylprodukt wird durch Kochen weder mit Alkali, noch mit verdünnten Säuren verseift.

Im Organismus wird es theils total zerstört, theils unter Bildung von Aethoxyamidochinolin gespalten, welches sich als den Urin rothfärbendes harnsaures Salz in demselben wiederfindet; Pyridindicarbonsäure konnte als Spaltungsprodukt nicht aufgefunden werden.

Die Elementaranalyse gab auf die Formel $C_9H_9 \cdot OC_2H_5 \cdot NHCOC_6H_5$ N stimmende Werthe.

0,2865 Grm. gaben:

$CO_2 = 0,7786$ Grm. = $0,2124$ Grm. C = $74,17\%$ C. Berechnet: $73,97\%$.
 $H_2O = 0,1480$ Grm. = $0,0165$ Grm. H = $5,76\%$ H. Berechnet: $5,48\%$.

ortho-Methoxy-ana-monoacetylamidochinolin und ortho-Methoxy-ana-monobenzoylamidochinolin.

Diese beiden Körper wurden auf ähnliche Art, wie die entsprechenden Aethoxyverbindungen, gewonnen. Es erwies sich als günstiger, nach der Behandlung des ortho-Oxychinolins mit Jodmethyl und Alkali den Aether nicht zu isoliren, sondern den getrockneten, ätherischen oder Benzol-Extract, welcher das Methoxychinolin gelöst enthielt, mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure zu versetzen, nachdem vorher in einer Probe die Menge des Methoxychinolins bestimmt war. Das schwefelsaure Salz wurde dann immer, ob $\frac{1}{2}$, 1 oder 2 Mol. Schwefelsäure zugesetzt waren, als eine butterartige, in der Kälte fest, aber nicht krystallinisch werdende Masse erhalten. Die Nitrirung des Methoxychinolins geht am besten von statten,

wenn man sein so gewonnenes schwefelsaures Salz in die 4—5-fache Menge Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) einträgt, dabei mit Eis kühlt und 50—60 Stunden zunächst in Eis, dann bei Zimmertemperatur stehen lässt. Beim Eingiessen des Nitrirungsgemisches in Wasser scheiden sich zunächst einige Procente offenbar des Dinitro-ortho-Methoxychinolins aus. Dieser gelbe Körper zeigt dieselben Eigenschaften wie die entsprechende Aethoxyverbindung (dies. Journ. 45, S. 534). Er wird abfiltrirt und das Filtrat gekühlt; hierbei scheidet sich das

ortho-Methoxy-ana-Nitrochinolin

in Form des salpetersauren Salzes in Prismen aus; es ist leichter löslich, als das entsprechende Nitrat der Aethoxyverbindung. Die Krystalle werden abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Lösen in Wasser mit Ammoniak zum freien Nitroprodukt umgesetzt, welches nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 151,5° schmilzt. Der Körper löst sich in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer und ist in Wasser unlöslich, in säurehaltigem Wasser unter Salzbildung leicht löslich. Die Reduction des Nitrokörpers zum

ortho-Methoxy-ana-Amidochinolin

verläuft sowohl mit Zinn als mit Zinnchlorür oder Eisen und Salzsäure glatt. Das Amidoprodukt wird mit Alkohol aus der alkalisch gemachten Eisenreductionsmasse ausgezogen; nach theilweisem Abdunsten scheidet er sich in gelben Nadelchen aus, welche bei 155°—156° schmelzen. Aus Wasser scheidet es sich mit 1 Mol. H₂O ab und schmilzt dann bei 76°.

ortho-Methoxy-ana-acetylamidochinolin

entsteht aus der freien Base mit Eisessig oder dem salzsauren Salze mit Eisessig, essigsauerm Natrium und Essigsäureanhydrid leicht und quantitativ. Die in Wasser gegossene Acetylrungsmasse scheidet erst auf Zusatz von Basen oder kohlen-sauren Alkalien das Acetylprodukt als kleine, weisse Nadelchen aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, in dem es heiss schwer, kalt sehr schwer löslich ist, zuweilen in Nadeln, welche sich mit der Zeit in die häufiger beobachtete Form oktaëderähnlicher Krystalle umlagern, aus und schmilzt bei 179°. Aus Alkohol werden grosse, derbe Krystalle erhalten, aus Wasser scheidet es sich mit 1 Mol. H₂O ab.

Analyse:

Wasserbestimmung: 0,6090 Grm. verloren beim Trocknen bis zum constanten Gewicht 0,0495 Grm. Wasser = 8,13 %.

Berechnet für $C_9H_9 \cdot OCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot N + H_2O$: 8,18 % H_2O .

Ferner lieferten 0,3040 Grm. bei der Verbrennung 0,6905 Grm. CO_2 = 0,1884 Grm. C = 61,97 % (berechnet: 61,58 % C), und 0,1630 Grm. H_2O = 0,0181 Grm. H = 5,95 % (berechnet: 5,98 %).

Interessant ist das Verhalten dieser Acetylverbindung im Organismus. Wenn auch hier theilweise eine Abspaltung von Essigsäure unter Freiwerden des Amidokörpers, welcher im Harn leicht durch Chlorkalklösung oder Diazotirung und darauf folgender Behandlung mit R-Salz-Lösung nachgewiesen werden kann, so passirt doch ein grosser Theil den Organismus unverändert. So setzte der am Nachmittag gelassene klare Harn eines Hundes, welcher am Morgen 2 Grm. der Verbindung erhalten hatte, am nächsten Morgen eine Menge oktaëderähnliche Krystalle ab, welche zunächst den Schmelzpunkt 173° , nach Umkrystallisiren aus Wasser 176° zeigten. Durch die Spaltung dieses Körpers in Essigsäure und das bei 76° schmelzende Methoxyamidochinolin war das Produkt als die unveränderte Acetylverbindung charakterisirt.

ortho-Methoxy-ana-Monobenzoylamidochinolin

bildet sich analog der Aethoxyverbindung und stellt aus Alkohol krystallisirt, in dem es heiss schwer, kalt fast unlöslich ist, schöne weisse Nadelchen dar, welche bei 268° — 263° schmelzen. Mit Säuren entstehen, im Gegensatz zu der Aethoxyverbindung, meist leicht lösliche Salze, so auch das salzsaure Salz, welches mit Platinchlorid ein in gelben Nadelchen krystallisirendes Platindoppelsalz bildet.

Derivate des para-Oxychinolins.

Das para-Oxychinolin giebt bei der Behandlung mit Alkali und Halogenäthyl das bereits bekannte para-Aethoxychinolin vom Siedep. 291° , welches, entweder als solches oder in Form des in derben Prismen krystallisirenden schwefelsauren Salzes mit der 5 fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 unter nachherigem Erhitzen behandelt, das

para-Aethoxy-ana-Nitrochinolin

liefert. Beim Eingiessen des Nitrirungsgemisches in Wasser

scheidet sich sofort das Nitroprodukt in Form des salpetersauren Salzes ab, welches in Wasser so gut wie unlöslich ist. Dinitroprodukt bildet sich hier, wie es bei dem entsprechenden ortho-Derivat der Fall ist, nicht. Sowohl beim Auswaschen, wie auch beim Versuche, das Nitrat aus Wasser umzukristallisiren, dissociirt dasselbe, es wird zur Gewinnung der freien Base daher die ausgewaschene Fällung mit Ammoniak angerührt, erwärmt, abgesogen und ausgewaschen. Der in langen, blassgelben Nadeln krystallisirende Nitrokörper zeigt nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt 111° , welcher durch weiteres Umkrystallisiren nicht erhöht werden konnte. In säurehaltigem Wasser gelöst und mit Ammoniak fractionirt gefällt, resultirt jeweils das bei 111° schmelzende Produkt. In Wasser ist es so gut wie unlöslich.

Auffallend ist es, dass dieses Nitroprodukt im Gegensatz zu dem entsprechenden ortho-Aethoxy-ana-nitrochinolin einen intensiven süssen Geschmack besitzt, das correspondirende ortho-Derivat schmeckt widerlich bitter.

Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine Krystallisation von orangen Nadelchen, welche bei 144° gelb, bei 170° braun werden und sich bei 200° unter Zersetzung schwärzen.

Das Jodmethylat bildet in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem sehr schwer lösliche, orange gefärbte Prismen, welche bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

Stellungsnachweis für die Nitrogruppe. — Die Schwerlöslichkeit des salpetersauren Salzes liess schon auf die ana-Stellung der Nitrogruppe schliessen. Der Beweis wurde von zwei Seiten erbracht.

Erstens durch Identificirung mit dem durch Bromiren des para-Oxychinolins entstehenden para-Oxy-ana-bromchinolin, zweitens durch Ueberführung in das bekannte para-Oxy-ana-nitrochinolin. Das aus dem para-Aethoxy-ana-nitrochinolin erhaltene Amidoprodukt giebt nach Diazotirung und Umkochen der Diazoverbindung mit Kupferbromür

para-Aethoxy-ana-Bromchinolin,

welches aus Alkohol, in dem es heiss leicht, kalt schwer löslich ist, in langen, glänzenden Nadeln erhalten wird, welche

lufttrocken zwischen 70° — 75° schmelzen. Beim Trocknen verlieren sie ihren Glanz und schmelzen dann bei 81° — 82° . Charakteristisch ist das salzsaure Salz, welches sich unter schwacher Gelbfärbung beim Lösen der Base in heisser verdünnter Salzsäure bildet und, da es schwer löslich ist, bald in schwach gelb gefärbten Nadelchen ausfällt, welche bei 235° zu schmelzen anfangen.

Das aus dem para-Oxychinolin durch Einwirkung von Brom entstehende para-Oxy-ana-bromchinolin gab nach der Aetherificirung mit Bromäthyl und Natronlauge in alkoholischer Lösung ein in jeder Beziehung sich gleich verhaltendes para-Aethoxy-ana-bromchinolin.

Schliesst man das Aethoxynitrochinolin im Rohr mit der 6fachen Menge concentrirter Salzsäure ein und erhitzt $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 180° — 190° , so wird Aethyl abgespalten unter Bildung von

para-Oxy-ana-Nitrochinolin,

welches sich in Form eines schönen Krystallkuchens aus der concentrirten Salzsäure als salzsaures Salz abscheidet. Aus Wasser, in dem das salzsaure Salz ziemlich leicht löslich ist, wird es umkrystallisirt und darauf mit Soda umgesetzt, bis die Flüssigkeit eben alkalisch ist. Das abgesogene und ausgewaschene Produkt besitzt nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt 136° — 137° , welcher durch Sublimation auf 133° — 139° erhöht wird. Das Oxychinolin stellt dann fast weisse Nadelchen dar, welche in Säuren, Alkalien und Soda-lösung löslich sind. Es zeigt sich in seinem Verhalten gegen Eisenchlorid, Silbernitrat und Kupferacetat, ebenso als Barytsalz und salpetersaures Salz, identisch mit dem Oxynitrochinolin, welches Skraup¹⁾ beschrieben hat. Gleichfalls ist es identisch mit dem Oxynitrochinolin, welches durch directes Nitriren von para-Oxychinolin entsteht, dieses zeigt nach Sublimation ebenfalls den Schmelzpunkt 136° — 139° ; für dieses Produkt hat Matheus²⁾ die ortho-Ständigkeit der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe nachgewiesen.

para-Aethoxy-ana-Amidochinolin

wird durch Reduction aus dem Nitrokörper auf übliche Weise

¹⁾ Wien. Mon. 3, 551.

²⁾ Ber. 21, 1886.

erhalten. In heissem Alkohol ist es leicht, in kaltem viel schwerer löslich, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es am besten rein gewonnen. Es stellt dann intensiv gelb gefärbte Nadelchen dar, welche mit 1 Mol. H_2O krystallisiren und dann bei 76° schmelzen. Beim Erhitzen auf 80° — 90° entweicht das Wasser, der Schmelzpunkt ist dann 115° — 116° .

Die Wasserbestimmung ergab $9,5\%$, während sich $8,7\%$ berechnen; das Plus erklärt sich aus einer Sublimation, es findet beim fortgesetzten Erhitzen auf 80° — 90° keine Zersetzung, aber eine stete geringe Gewichtsabnahme statt.

Die Acetylierung des getrockneten Amidokörpers führt zum
para-Aethoxy-ana-Monoacetylamidochinolin,

einen in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslichen Körper, der in weissen Blättchen krystallisirt und bei 163° — $163\frac{1}{2}^\circ$ schmilzt. Wie das entsprechende Derivat vom o-Oxychinolin besitzt er noch basische Eigenschaften und ist der Salzbildung fähig. Die Salze sind durchweg leicht löslich in Wasser. Ebenso wie die gleich zu beschreibende Benzoylverbindung wird es im Organismus unter Abspaltung des Säureradicals in Aethoxyamidochinolin zerlegt, welches als harnsaures Salz dem Urin eine dunkelrothe Färbung ertheilt und auf die übliche Weise leicht nachgewiesen, resp. isolirt werden kann.

Nach der Schotten-Baumann'schen Methode mit Benzoylchlorid behandelt, resultirt aus dem Aethoxyamidochinolin das

para-Aethoxy-ana-Monobenzoylamidochinolin vom Schmelzp. 144° , welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und daraus in compacten, weissen Krystallen sich ausscheidet. Die Salze sind in Wasser durchweg leicht löslich.

Freiburg i. B., Mitte Mai 1893.

Experimentelle Beiträge zur Kenntniss der Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle in der Luft;

von

R. Ernst.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann
zu Giessen.)

In einer 1881 erschienenen Sonderschrift hat A. Naumann¹⁾ die bedeutenden Wärmeverluste bei der Anwendung von festen Brennstoffen eingehend erörtert. Er wies an vorliegenden Erfahrungen nach, dass die nutzbar gemachten Bruchtheile des in einem festen Brennmaterial dargebotenen Gesamtwärmeverorraths bei den üblichen Heizverfahren erschreckend klein seien. Dazu legte er ferner klar, dass selbst bei vollständiger Verbrennung der festen Brennstoffe nur verhältnissmässig recht niedrige Temperaturen erzielt werden können.

Bezüglich dieser Mangelhaftigkeit der Heizung und der Kenntnisse über die Verbrennungsbedingungen führte 1882 Bunte²⁾, als einen von vielen zu Gebote stehenden Belegen, eine Stelle aus Dingler's polytechnischem Journal von 1881 an. Dort wird erwähnt, dass nach mehr als 370 Versuchen an 42 verschiedenen Schornsteinen (in England) die Abgase von „gut geführten Feuerungen“ 8% Kohlendioxyd, 9% Sauerstoff und 8% Kohlenoxyd enthielten. Inzwischen sind nun bedeutende Fortschritte gemacht worden, und man würde derartige Feuerungen nicht mehr gut geführt nennen. Trotzdem steht einschlägigen Untersuchungen immer noch ein weites Feld offen.

Im Jahre 1881 hatte schon Rathke³⁾ versucht, durch Erhitzen von Kohlendioxyd mit Kohle in zugeschmolzenen

¹⁾ Alex. Naumann, die Heizungsfrage, S. 27—40, Giessen. J. Ricker 1881.

²⁾ Bunte, Vortrag, gehalten im bayer. Bezirksverein des Vereins deutscher Ingenieure am 16. Mai 1882, S. 15.

³⁾ Rathke, Ueber die Principien der Thermochemie und ihre Anwendung. Separatabdruck aus den Abhandl. d. naturforschenden Ges. zu Halle 1881, 15.

Verbrennungsröhren Kohlenoxyd darzustellen. Es gelang ihm jedoch nicht, alles Kohlendioxyd in Kohlenoxyd überzuführen.

Ledebur¹⁾ leitete Luft durch erhitze mit Holzkohlenstücken gefüllte Röhren und untersuchte die entstandenen Gase. Er zeigte schon, dass die Bildung von Kohlenoxyd bei hoher Temperatur eine reichlichere ist.

Im Jahre 1885 stellten Alex. Naumann und C. Pistor²⁾ Versuche an, welche unter anderen zu dem Ergebniss führten, dass die Bildung von Kohlenoxyd aus Kohlendioxyd und Kohle etwa bei 550° beginnt.

Aehnliche Versuche unternahm J. Lang³⁾ im Jahre 1888. Es gelang ihm durch Steigerung der Temperatur unter Anwendung eines Fletcherofens, beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd durch Ueberleiten von Kohlendioxyd über Kohle zu erhalten. Die Temperaturen für die einzelnen Versuche konnten jedoch nach den damaligen Bestimmungsweisen nicht sehr genau festgestellt werden.

Head und Pouff⁴⁾ untersuchten dann die Gase im Generatorgasofen. Sie kamen zu der Ansicht, dass zuerst Kohlendioxyd gebildet werde und dass die Bildung von Kohlenoxyd die secundäre sei, die erst bei der Berührung von Kohlendioxyd mit Kohle stattfindet. Fischer⁵⁾ wies jedoch im Jahre 1890 darauf hin, dass diese Angaben mit einiger Vorsicht aufzunehmen sind.

Durch ganz andere Versuche kam Lepsius⁶⁾ zu der Ansicht, dass Kohlenoxyd sich zuerst bilde. Er beobachtete, dass durch den elektrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlen spitzen in einer Atmosphäre von Sauerstoff die Volumvermehrung über die durch die Erwärmung bedingte hinausging. Bei sofortiger Bildung von Kohlendioxyd wäre dies nicht möglich, da aus einem Volumen Sauerstoff wieder ein Volumen Kohlen-

¹⁾ Ledebur, Chem.-Ztg. 1882, 6, 942, Nr. 51.

²⁾ Alex. Naumann u. C. Pistor, Ber. 18, 1647.

³⁾ J. Lang, Z. physik. Chem. 1888, 2, 161.

⁴⁾ Head u. Pouff, Jahresb. d. chem. Technol. 1890, 189, aus Journ. Soc. Chem. Industr. 1889, 766.

⁵⁾ Fischer, Z. f. angew. Chem. 1890, 3, 19.

⁶⁾ Lepsius, Ber. 23, 1418.

dioxyd entstehen müsste. Er nimmt übrigens nach Ste. Claire Deville¹⁾ an, dass die Zersetzung von Kohlendioxyd 1300° beanspruchen würde.

Im Jahre 1891 folgerte Hempel²⁾ aus den Analysen der Heizgase eines neuen Generatorgasofens nach Siemens, dass die Bildung von Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd lediglich eine Function der Temperatur wäre. Bei hoher Temperatur bilde sich Kohlenoxyd, bei niederer Kohlendioxyd. Er weist auch darauf hin, dass dies mit den Erscheinungen an einem offenen Kohlenfeuer übereinstimme. Bei ruhigem Brennen ohne Flamme, also bei verhältnismässig niedriger Temperatur entstehe Kohlendioxyd, was durch Analysen bestätigt wäre, selbst bei Entnahme der Gase aus der Mitte der Kohlen. Bei höherer Temperatur, wenn also aus den Kohlen nach dem Anblasen die Flammen herauszuschlagen, entstände Kohlenoxyd.

V. G. Lewes³⁾ untersuchte die Verbrennungsgase einer nicht leuchtenden Bunsenflamme und einer leuchtenden gewöhnlichen Gasflamme und fand in der heisseren Bunsenflamme eine grössere Menge Kohlenoxyd.

R. Meyer⁴⁾ schliesst die primäre Bildung von Kohlenoxyd daraus, dass die Explosionsgeschwindigkeit von Grubengas, Aethylen und Cyanknallgas grösser ist, wenn der Sauerstoff nur in solcher Menge vorhanden ist, dass der in jenen Gasen enthaltene Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrennt, als wenn Verbrennung zu Kohlendioxyd erfolgen kann.

Die Schlüsse aus den vielen angeführten Versuchen sind theilweise erst indirect auf die Verbrennung von Kohle in Luft bezogen worden. Bei einigen Versuchen waren auch die Hilfsmittel unzureichend.

Die Ansichten, ob sich bei der Verbrennung von Kohle in Luft zuerst Kohlenoxyd oder sofort Kohlendioxyd bildet, gehen also noch sehr auseinander. Besonders sind die für die

¹⁾ H. Ste. Claire-Deville, JB. 1863, 31 aus Compt. rend. 1863, 56, 729.

²⁾ W. Hempel, Verein zur Beförder. des Gewerbflusses, Sitzungsab. vom 2. Febr. 1891, 83.

³⁾ V. G. Lewes, Z. f. angew. Chem. 1890, 3, 19 aus The Gas-world 15, 67.

⁴⁾ Rich. Meyer, Jahrb. d. Chem. 1891, 57 aus Chem. News 64, 70. Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 45.

betreffenden Vorgänge massgebenden Temperaturen bei den vielen vorliegenden Untersuchungen nicht genügend festgestellt worden. In der letzten Zeit haben nun die Hilfsmittel für derartige Untersuchungen wesentliche Verbesserungen erfahren. Dadurch, dass man jetzt bessere Gebläse anwenden kann, ist es möglich, hohe Temperaturen einigermassen constant zu halten; sodann kann man dieselben jetzt besser messen, als dies früher der Fall war; und drittens sind die gasanalytischen Methoden so genau ausgearbeitet worden, dass man viel zuverlässigere Beleganalysen beibringen kann. Deshalb habe ich die nachbeschriebenen Versuche über die Verbrennung von Kohle in Luft ausgeführt auf Veranlassung des Herrn Prof. Naumann.

Ausführung der Verbrennungen.

Das Versuchsverfahren bestand darin, dass durch eine erhitzte Röhre, in der sich Kohle befand, trockne Luft geleitet und die Verbrennungsgase untersucht wurden. Ausserdem wurde bei einigen Versuchen, von denen zwei aufgeführt sind, statt der Luft Kohlendioxyd eingeleitet. Ein Porzellanrohr wurde bis reichlich zur Hälfte seiner Länge mit Porzellanscherben gefüllt, um die eingeleitete Verbrennungsluft gleichmässig zu erwärmen. Dahinter wurde die Kohle gebracht. Es wurden gewöhnliche Heizcocks verwandt, weil dieses Material auch für die Praxis Bedeutung hat. Die Coks wurden gröblich gepulvert und der Staub durch ein Haarsieb entfernt. Das körnige Pulver wurde zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen unter Anwendung eines grossen Kohleofens heftig in einem hessischen Tiegel geglüht.

Bei den verschiedenen Versuchsreihen blieb für einige Versuche die Länge der Kohleschicht dieselbe und die Schnelligkeit beim Durchleiten der Luft und die Temperatur wurden verschieden geregelt. Bei anderen Versuchsreihen blieb die Temperatur dieselbe und die Länge der Kohleschichten und die Schnelligkeit wurden verschieden gewählt. Auf eine genau bestimmte Schnelligkeit einzustellen, war sehr schwer. Eine verhältnissmässig hohe Temperatur ganz constant zu halten, ist erst recht nicht möglich.

Die Versuche Nr. 1—6, 10—13, 17 und 19—22 wurden

mit gewöhnlichen Verbrennungsöfen von 35 Gasflammen ausgeführt. Es gelang erst nach einigen Verbrennungen, die Flammen so einzustellen, dass sie dauernd gleichmässig brannten.

Ein anderer Uebelstand war der, dass der Heizgasdruck nicht constant war und bisweilen, besonders nachmittags, sich die Höhe der Flammen öfters änderte. Die Versuche mit Kohlendioxyd wurden mit einem Fletcherofen angestellt, dem die Luft durch ein Wassertrummelgebläse zugeführt wurde.

Temperaturbestimmungen.

Es wurde zunächst versucht, durch Einlegen einer Anzahl von Salzen und Metallen von verschiedenem Schmelzpunkt in das Rohr die Temperaturbestimmungen zu machen. Diese Methode wurde jedoch wieder verworfen, weil derselben erhebliche Mängel anhaften. Man kann während einer Verbrennung nicht auf eine gewünschte Temperatur einstellen, sondern nur nach Beendigung derselben die höchste erreichte Temperatur bestimmen. Ausserdem lässt sich keine genügend vollständige Reihe von Salzen in das Rohr legen, um eine auf wenige Grade genaue Bestimmung zu erhalten, weil es nicht genug Salze giebt, deren Schmelzpunkte genügend nahe liegen, unveränderlich und sicher festgestellt sind. Dazu kommt noch der Uebelstand, dass manche Salze schon wenig über ihrem Schmelzpunkt eine Zersetzung erleiden. Es können dann die entstehenden Zersetzungsprodukte auf andere Salze einwirken, die sich gleichzeitig mit im Rohr befinden. So ist es möglich, dass an der Stelle des eingelegten Salzes ein anderes entsteht, dessen Schmelzpunkt auch ein anderer ist. Auch die Zusammensetzung der zu untersuchenden Gase kann durch die Zersetzung der Salze geändert werden. Beim Einlegen von K_2CO_3 und Na_2SO_4 in das Rohr entstand z. B. eine ganz unverhältnissmässig grosse Menge Kohlendioxyd. Deshalb wurde diese Art der Temperaturbestimmung schliesslich ganz aufgegeben.

Hiernach wurden die Temperaturen gemessen mit dem thermoelectrischen Pyrometer von Le Chatelier.¹⁾ Ein

¹⁾ Le Chatelier, Zeitsch. f. Instrumentenkunde 1892, 12, 257, aus Journ. de Physique 1887 [2] 6, 26.

Platindraht und ein solcher aus einer Legirung von 90% Platin und 10% Rhodium wurden an zwei Stellen fest umeinander gewickelt. Die eine Stelle wurde mit Asbestpapier an die Porzellanröhre befestigt, die andere wurde in eine Retorte mit siedendem Schwefel gebracht. Es hatte dies den Vortheil, dass am Galvanometer grössere Ausschläge entstanden. Das Günstigste wäre, die eine Seite des Thermoelements auf einer Temperatur zu halten, die in der Mitte der verschiedenen zu bestimmenden Temperaturen liegt. Dies war jedoch nicht gut möglich, weil der Siedepunkt des Schwefels wohl die höchste Temperatur sein wird, die man ohne grosse Umstände dauernd constant halten kann. Wie dies bei höheren Temperaturen geschehen kann, hat C. Barus¹⁾ in seiner *Sonderschrift: „Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen“* angegeben, er benutzt jedoch die hochsiedenden Flüssigkeiten nur zum Aichen des Thermoelements. Leider erschien diese Schrift erst nach Beendigung der vorliegenden Versuche. Es hätten sonst wohl manche Angaben von Barus verwerthet werden können.

Das Galvanometer war mit einem Kommutator in den einen Zweig des Thermoelements eingeschaltet. Zur Verwendung kam ein astatiches Spiegelgalvanometer. Durch Einschaltung der passenden Widerstände wurde die Einrichtung getroffen, dass bei der höchsten erreichbaren Temperatur die ganze Scala in Anspruch genommen wurde.

Zur Aichung des Instruments wurden folgende Salze benutzt, deren Erstarrungspunkte aus den Tabellen von Landolt²⁾ entnommen wurden.

498°	PbCl ₂	814°	Na ₂ CO ₃
598°	LiCl	834°	K ₂ CO ₃
634°	JK	861°	Na ₂ SO ₄
703°	BrK	910°	SrCl ₂
772°	NaCl	1015°	K ₂ SO ₄

Diese wiederholt sorgfältig gereinigten Salze wurden im Platin- oder Porzellantiegel geschmolzen und das Thermo-

¹⁾ C. Barus, *Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen*, S. 54. Leipzig, J. A. Barth, 1892.

²⁾ Landolt u. Börnstein, *Physikal. chem. Tabellen*. Berlin. J. Springer, 1883.

element in die flüssige Substanz gebracht. Dann wurden die beim Abkühlen sich ergebenden Erstarrungspunkte am Galvanometer abgelesen. Die Ausschläge wurden auf Coordinatenpapier als Abscissen und die entsprechenden Temperaturen als Ordinaten eingezeichnet. Die Kurve war dann fast eine gerade Linie, wie dies nach kürzlich von L. Holborn¹⁾ und W. Wien in der physikalischen Reichsanstalt angestellten Untersuchungen sein muss. Für AgCl ergab sich kein brauchbarer Werth und bei AgJ konnte auf diese Weise überhaupt kein nur einigermaßen fester Erstarrungspunkt bestimmt werden. Deshalb kamen diese beiden Salze nicht zur Verwendung.

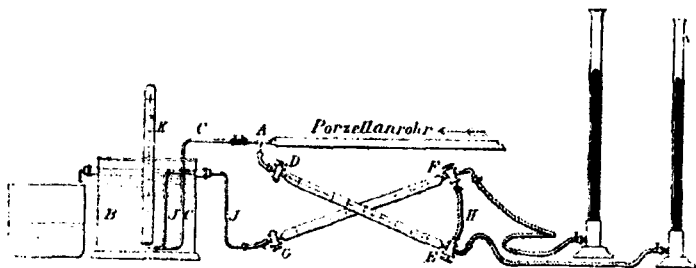
Nachdem das Instrument geaicht war, wurden die Temperaturbestimmungen folgendermassen gemacht. Es wurde von 5 zu 5 Minuten der Strom umgeschaltet und der Ausschlag am Galvanometer abgelesen. Von diesen Ausschlägen wurde das Mittel genommen. Durch die Aichung des Instruments war das Verhältniss der Ausschläge zu den Temperaturen bestimmt worden. Ein Grad entsprach ungefähr einem Ausschlage von 1,6 Mm. Auf einer 1 Meter langen Scala hätten Temperaturbestimmungen zwischen -164° und $+1060^{\circ}$ gemacht werden können. Aus der Zeichnung auf Coordinatenpapier konnte die Temperatur bequem abgelesen werden.

Auffangen der Verbrennungsgase.

Die Verbrennungsgase waren bei den Vorversuchen über Wasser aufgefangen und auch die Analysen mit einer mit Wasser gefüllten Hempel'schen Gasbürette ausgeführt worden. Auf diese Weise konnten aber keine constanten Ergebnisse erreicht werden, weil das Wasser beträchtliche Mengen von den Verbrennungsgasen absorbirte und dadurch die Zusammensetzung derselben sich nach der Berührung mit Wasser geändert hatte. Das nöthige Wasser mit den zu untersuchenden Abgasen vor dem Auffangen zu sättigen, war nicht zugänglich, weil sonst die Kohle grösstentheils verbrannt gewesen wäre, bis das für die Analysen nöthige Verbrennungsgas aufgefangen werden konnte. Man hätte dann nicht wissen können, eine

¹⁾ L. Holborn u. W. Wien, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 12, 257 u. 296. Berlin, J. Springer, 1892.

wie lange Kohleschicht in Anrechnung zu bringen war. Es sind nur zwei Versuche Nr. 1 und 2 mit aufgeführt, bei denen die Abgase über Wasser aufgefangen und analysirt wurden, weil bei diesen je zwei Analysen genau übereinstimmten. Für die Versuche Nr. 3—10 wurden die Büretten mit Quecksilber gefüllt und auch das Gas über Quecksilber aufgefangen. Das letztere brachte aber grosse Unannehmlichkeiten durch das unvermeidliche Verschütten mit sich. Daher wurden für die letzten Versuche Nr. 11—22 die abgeänderten Winkler-Hempel'schen Gasbüretten mit zwei Glashähnen benutzt. Durch Anwendung dieser Büretten war es möglich, die zu untersuchenden Abgase gleich in den Büretten aufzufangen, die bei den Analysen verwendet werden sollen. Die Anordnung war folgende.



An der Ausströmungsöffnung des Porzellanrohrs war, wie aus der oben stehenden Zeichnung ersichtlich ist, bei *A* ein T-Rohr angebracht, das einerseits durch das Rohr *C* zu einem Wasserbehälter *B* mit constantem Niveau führte und andererseits zu den Büretten *D E H F G*. Durch Heben der graduirten Schenkel war das Quecksilber, welches ausschliesslich bei den Analysen als Sperrflüssigkeit diente, aus den Messräumen entfernt worden. Dann waren die Hähne *E* und *F* so gestellt, dass durch sie die Messräume mit einander verbunden werden konnten. Die beiden Büretten wurden nun durch einen kurzen Gummischlauch *H* mit einander verbunden und so aufgestellt, dass ihr höchster Punkt nicht über dem Niveau des Wasserbehälters *B* lag und der niedrigste nicht unter der Ausströmungsöffnung im Wasser. Von der einen Bürette *F G* wurde ein Rohr *J* ins Wasser geführt genau bis zur selben Höhe wie die directe Leitung *C* vom Porzellanrohr

her. Die andere Bürette stand mit dem T-Rohr durch *D A* in Verbindung. Vor der Verbrennung wurden beide Büretten voll Wasser gefüllt dadurch, dass die Verbindung mit dem Behälter *B* hergestellt wurde. Das Wasser lief durch *J G F H E* bis *D*. *B* wurde wieder aufgefüllt. Dann wurden die Büretten durch den Hahn bei *G* abgeschlossen. Nachdem der Ofen einige Zeit angeheizt war, wurde die durch conc. Schwefelsäure getrocknete Luft zunächst durch das Porzellanrohr und die directe Leitung *C* gedrückt und das Gas in einem graduirten Rohr *K* aufgefangen. Nachdem etwa 100 Cm.³ durchgeleitet waren, blieb die Geschwindigkeit des Luftstroms constant. Diese wurde durch einen vor dem Porzellanrohr eingeschalteten Hahn mit Mikrometerschraube geregelt. Der Druck im Gasometer, aus dem die Luft oder bei einigen Versuchen das Kohlendioxyd in das Porzellanrohr geleitet wurde, wurde immer gleich gehalten dadurch, dass demselben das Wasser aus einem Gefäß zugeführt wurde, an dem ebenso wie an dem Gasometer eine Graduierung angebracht war. Von der Wasserleitung aus wurde der Zufluss zu dem Gefäß so bemessen, dass der Druck im Gasometer immer der gleiche blieb. Nachdem die Geschwindigkeit geregelt war, wurde das Gas in die Büretten geleitet. Das jetzt durch *E H F G J* gedrängte Wasser wurde bei *G* nicht schneller hindurchgelassen, als dass noch ab und zu aus der directen Leitung *C* Blasen aufstiegen. Sobald die Büretten mit Gas gefüllt waren, strömte aus beiden Leitungen *J* und *C* gleichzeitig Gas aus, und zwar lieferten sie gemeinschaftlich so viel, wie die directe Leitung *C* vom Porzellanrohr vor dem Füllen der Büretten mit dem Gas allein. Nun wurde noch einige Zeit das Gas durch die Büretten geleitet, damit dieselben mit frischem Gas gefüllt wären, denn durch das anfangs in ihnen enthaltene Wasser konnte die Zusammensetzung des aufgefangenen Gasgemisches etwas verändert sein. Die Glashähne waren mit Drahtspiralen versehen, um das Herausfallen zu verhindern, was bei der unvermeidlichen Erwärmung leicht geschehen konnte, wenn das Fett zu weich wurde.

Analysen der Verbrennungsgase. — Die Ausführung der Analysen der Verbrennungsgase geschah im Wesentlichen nach den gasanalytischen Methoden von W. Hempel. Es

wurden stets Quetschhähne mit Schrauben angewandt. Im Allgemeinen wurde möglichst vermieden, das Gas unter starken Druck zu bringen, weil die über die Capillarröhrchen gestreiften Gummischlauchstückchen nicht sehr zuverlässig dicht schliessen. An den Stellen, wo es möglich war, wurden deshalb Drahtligaturen angebracht. Von dem jeweilig aufgefangenen Gase wurden zwei Analysen unter ganz gleichen Bedingungen gemacht, und zwar wurden bei beiden Analysen desselben Gases für jede Bestimmung eines Bestandtheils stets ganz gleich oft benutzte Pipetten verwendet und nicht etwa die nämlichen Pipetten für beide Analysen.

Zuerst wurde immer das Kohlendioxyd bestimmt. Es wurde dazu eine Absorptionspipette für feste und flüssige Absorptionsmittel verwendet. Dieselbe war gefüllt mit kleinen 1—2 Cm. langen Röllchen aus feinem Eisendrahtnetz von 1—2 Mm. Maschenweite und einer Lösung von 1 Gewichtstheil käuflichen Aetzkali in 2 Gewichtstheilen Wasser.

Zur Absorption des Sauerstoffs wurde dann eine gleiche Pipette, mit 2—3 Mm. dicken Phosphorstangen und Wasser gefüllt, verwendet. Weil das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen ausgeschlossen war, brauchte das Gas nicht vorher in eine Schwefelsäurepipette übergeführt zu werden.

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds dienten mit alkalischer Kupferchlorürlösung gefüllte Doppelpipetten. Für jede einzelne Kohlenoxydbestimmung wurden zwei Pipetten verwendet, von denen die zweite nur wenig gebraucht war. Diese absorbirte die letzten Spuren von Kohlenoxyd, wenn solche von der ersten nicht ganz aufgenommen worden waren. Zu der Bestimmung von Kohlenoxyd bei den Versuchen, bei denen reines Kohlendioxyd in das Porzellanrohr geleitet worden war, wurde zuerst eine sonst nicht benutzte Pipette verwendet wegen der grossen Menge des zu absorbirenden Kohlenoxyds. Die Absorptionsflüssigkeit wurde bereitet durch Lösen von 15 Grm. Kupferchlorür in 100—150 Cm.³ Wasser und Einleiten von Ammoniak bis zur Blaufärbung. Dann wurde auf 200 Cm.³ verdünnt und filtrirt. Vor dem Einleiten von Ammoniak wurden die Kolben mit Wasserstoff gefüllt, um den oxydirenden Einfluss der Luft auszuschliessen. Die Absorptionspipetten wurden mit dem zu analysirenden Gas immer drei Minuten

geschüttelt vor dem Zurückleiten in die Büretten. Hierbei wurde, wie üblich, eine Sanduhr benutzt, um immer gleichmässig zu arbeiten. Die Bindung von Kohlenoxyd an Kupferchlorürlösung ist gleich nach der Absorption eine sehr lockere und der Absorptionswerth ist gleich Null, wenn eine beträchtliche Menge Kohlenoxyd bereits absorbiert ist. Allmählich setzt sich aber das absorbierte Kohlenoxyd mit dem Kupferchlorür um, indem sich metallisches Kupfer ausscheidet und die Absorptionsflüssigkeit wird wieder brauchbar. Deshalb wurde jede Pipette täglich nur ein Mal benutzt. Die beiden Analysen stimmten infolge dieser Vorsichtsmassregeln, selbst wenn 35 Cm.³ zu absorbieren waren, durchschnittlich bis auf 0,2^o/_o.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. — Zur Erleichterung der Uebersicht und Vergleichung sind die einzelnen Versuchsergebnisse in nachfolgender Tabelle I (S. 42) vereinigt worden. Es stehen in der ersten senkrechten Spalte die Nummern der verschiedenen Verbrennungen; in der zweiten Spalte die in einer Minute aufgefangenen Gasmengen in Cm.³; in der dritten die Anzahl der Minuten, die erforderlich waren zum Auffangen von 100 Cm.³; in der vierten Spalte die Längen der Kohleschichten im Rohr; in der fünften das Gewicht derselben in Grammen. In den drei nächsten Spalten sind die Ergebnisse der Gasanalysen aufgeführt, und zwar giebt jede Zahl das Mittel von zwei Analysen an. Dieselben stimmten im Durchschnitt bis auf 0,2^o/_o überein. Die grösste Abweichung betrug 0,4^o/_o. Manche Analysen stimmten jedoch genau überein. In der vorletzten Spalte stehen die in einer Minute aufgefangenen Stickstoffmengen. Durch diese Zahlen ist am besten die Geschwindigkeit, mit welcher die Luft durchgeleitet wurde, bestimmt. Es ist nicht ausgerechnet worden, wie lange ein Gastheilchen brauchte, um die Kohleschicht zu durchstreichen, da die Geschwindigkeit nur einen untergeordneten Einfluss auf die Zusammensetzung der Verbrennungsgase bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen ausübte. In den zwei letzten horizontalen Reihen stehen die mit reinem Kohlendioxyd angestellten Versuche.

Tabelle I.

Versuchs- nummer	In 1 Minute aufgefangene Gasmenge in Cm. ³	Zum Auf- fangen von 100 Cm. ³ erforderliche Minuten	Länge der Kohlenschiebt in Cm.	Gewicht der Kohlenschiebt in Grm.	Durchschnitt von zwei Analysen in Volum- prozenten		In 1 Minute aufgefangene Sticksstoff- menge in Cm. ³	Temperatur
					CO ₂	CO		
1	42	2,4	4	5	17,4	0,2	34,4	650°
2	33	3,1	44	20	12	1,7	27,3	700°
3	46	2,2	44	20	19,4	0	35,8	750°
4	23	4,4	33	15	19,3	0,3	17,9	700°
5	153	0,7	33	15	17,3	1,4	119,3	700°
6	77	1,3	33	15	18,9	0,2	61	680°
7	33	8,1	11	5	10,1	0	24,5	900°
8	17	58,7	7	5	0,6	0	1,2	930°
9	14,5	7	11	5	11	0	14,7	875°
10	13,5	7,4	17	10	18	0	10,7	700°
11	25	4	17	10	0,5	20	2,5	375°
12	40	2,5	17	10	19,8	17,4	32,2	395°
13	3,2	31,5	11	5	1,6	0	0,5	675°
14	33	30	11	5	0	0	1,1	1000°
15	1,7	57,1	11	5	0	0	34,2	1075°
16	2,7	37,1	10	5	0	0	2,2	1092°
17	11,7	8,5	10	5	17,0	0	1,8	1092°
18	4,1	24,1	10	5	0	0	34,4	800°
19	7,7	13	10	5	19	0	2,7	995°
20	8,8	11,4	10	5	6,2	0	1,6	495°
21	7,7	13	10	5	1,1	20,1	7,1	401°
22	28	3,6	10	5	19	0	6,1	394°
	3,6						22,3	677°
Versuche mit CO ₂	3,6 2	28 50	11 10	5 5	60,9 2,1	— —	38,9 97,9	860° 1082°

Wie schon früher erwähnt wurde, sind die Verbrennungen Nr. 1—6, 10—13, 17 und 19—22 mit einem gewöhnlichen Verbrennungsofen ausgeführt worden. Bei Nr. 7—9, 14—16 und 18, sowie bei den Versuchen mit Kohlendioxyd wurde ein Fletcherofen benutzt. Bei den Versuchen Nr. 1 und 2 wurden die Verbrennungsgase über Wasser aufgefangen und analysirt, bei Nr. 3—10 und bei den Versuchen mit Kohlendioxyd über Quecksilber. Bei Nr. 11—22 wurden die Abgase nach dem oben beschriebenen Verfahren unmittelbar in den Büretten aufgefangen, in denen sie über Quecksilber analysirt wurden.

Schlussfolgerungen. — Vergleicht man die Ergebnisse der einzelnen Versuche hinsichtlich der verschiedenen Länge der Kohleschicht und der verschiedenen Geschwindigkeit der Zuleitung der Verbrennungsluft, welche durch die in einer Minute aufgefangene Stickstoffmenge gegeben ist, bei gleicher Temperatur, so findet man, dass innerhalb der eingehaltenen Grenzen die längere oder kürzere Berührung der Verbrennungsluft mit der Kohle kaum von Belang ist. Die Ergebnisse scheinen bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen fast ausschliesslich von der Temperatur abzuhängen. Deshalb wurde darauf verzichtet, die Berührungsdauer durch Ausmessen der Röhre und Berechnung der Quotienten aus dem von der Kohle in der Porzellanröhre eingenommenen Raume und der eingeleiteten Luftmenge bestimmter auszudrücken und in einer besonderen Spalte zu verzeichnen. Um den Einfluss der Temperatur möglichst hervortreten zu lassen, sind die Versuche in der nachfolgenden Tabelle II (S. 44) nach steigenden Temperaturen geordnet. Die Versuche Nr. 1 und 2 wurden ausgeschlossen, weil die betreffenden Analysen nicht mit denen der übrigen Versuche in Einklang zu bringen sind. Es scheint, dass dies dem Einfluss des Wassers zuzuschreiben ist (vergl. S. 38).

Der Anfang der Bildung von Kohlendioxyd liegt bei ungefähr 400° . Bei dieser Temperatur entstehen aber auch schon geringe Mengen von Kohlenoxyd. Während die reichlichere Bildung von Kohlendioxyd bis 700° schnell bis zum Maximum von fast 20% wächst, zeigen sich selbst bei dieser Temperatur immer noch nur geringe Mengen von Kohlenoxyd, während

Tabelle II.

Versuchs- Nummer	Länge der Kohleschicht in Cm.	In 1 Minute aufgefangene Stickstoff- menge in Cm. ³	Tem- peratur	Durchschnitt von zwei Analysen in Volumprocenten		
				CO ₂	O	CO
11	17	18,9	375°	0,5	20	0
21	10	6,1	394°	1,1	20,1	0
12	17	32,2	395°	1,6	17,4	0,5
20	10	7,1	401°	6,2	12,3	0,8
19	10	6,1	495°	19	0	1,6
13	11	2,5	675°	19,8	0	1,1
22	10	22,3	677°	19	0	1,1
6	33	61	680°	18,9	0,2	1,7
4	33	17,9	700°	19,3	0,8	2,5
5	33	119,3	700°	17,3	1,4	3,3
10	17	10,7	700°	18	0	2,5
3	44	35,8	750°	19,4	0	2,7
17	10	8,9	800°	17,9	0	5,9
9	11	10,8	875°	11	0	14,7
7	11	24,5	900°	10,1	0	15,8
8	11	1,2	950°	0,6	0	31,5
18	10	2,7	995°	0	0	34,4
14	11	2,2	1000°	0	0	34,2
15	11	1,1	1075°	0	0	34,6
16	10	1,8	1092°	0	0	34,4

der Sauerstoff vollständig verbraucht wird. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich allmählich immer mehr Kohlenoxyd und weniger Kohlendioxyd, bis bei 995° nur noch Kohlendioxyd und der Stickstoff der Luft auftreten, aber kein Kohlendioxyd mehr und wie schon bei niedrigeren Temperaturen auch kein Sauerstoff vorhanden ist. Bei noch höher steigender Temperatur bleibt die Zusammensetzung der Verbrennungsgase die gleiche. Hiernach ist für die Bildung von Kohlenoxyd hauptsächlich die Temperatur massgebend. Es ist nicht möglich, durch langsames Ueberleiten oder eine lange Kohleschicht bei verhältnissmässig niedriger Temperatur beträchtliche Mengen Kohlenoxyd zu erhalten. Dagegen tritt von gegen 1000° aufwärts das Kohlenoxyd als alleiniges Oxydationsprodukt der Kohle auf.

Hieraus folgt für die Generatorgasbereitung, dass eine Temperatur von ungefähr 1000° ausreichen würde, um die unerwünschte Beimischung von Kohlendioxyd möglichst zu vermeiden. Es entsteht bei der für die Bildung von Kohlenoxyd nöthigen Temperatur 995° nicht erst Kohlendioxyd, das dann reducirt würde, sonst müsste auch beim Ueberleiten von Luft immer etwas Kohlendioxyd mit entstehen, da die beiden der Tabelle I angefügten Versuche mit reinem Kohlendioxyd zeigen, dass die Reduction von Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd keine vollständige ist.

Es ergibt sich hieraus, dass bei einer rationellen Heizung, wenn hohe Temperaturen erzielt werden sollen, die zur vollständigen Verbrennung nöthige Luft nicht direct den Kohlen zugeführt werden muss, sondern nur so viel, wie zur reichlichen Bildung von Kohlenoxyd erforderlich ist. Es muss also im Raum, wo die Kohlen verbrennen, eine Temperatur von 995° herrschen. Die an Kohlenoxyd reichen Abgase müssen dann wieder mit frischer Luft versehen werden, damit dann das Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd verbrennt.

Durch Vorliegendes ist wohl auch eine genügende Erklärung für die bekannte Thatsache¹⁾ gegeben, dass glühende Kohlen bei mässiger Hitze, also etwa 700° , ohne Flamme verbrennen, während sie bei grösserer Hitze, also 1000° , eine Flamme zeigen, weil sich dann Kohlenoxyd bildet, das bei genügendem Luftzutritt zu Kohlendioxyd verbrennt.

¹⁾ Vergl. Hempel in dem S. 38 angeführten Vortrag.

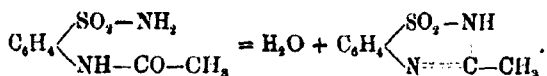
Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

VIII. Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren;

von

R. Schmidt.

Im Anschluss an die Untersuchungen von A. Weddige¹⁾ und seinen Schülern²⁾ über die Bildung von Anhydroverbindungen aus Acidylderivaten des Anthranilamids schien es nicht ohne Interesse zu sein, zu untersuchen, ob Verbindungen, welche den Schwefelsäurerest direct an den Benzolkern gebunden enthalten, in denen also die Gruppe $\text{CO}-\text{NH}_2$ durch die Sulfamidgruppe SO_2-NH_2 ersetzt ist, ein analoges Verhalten zeigen und zum Beispiel im Sinne der folgenden Gleichung in Anhydroverbindungen übergehen:



Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Weddige stellte ich Versuche nach dieser Richtung hin an.

Als passendes Ausgangsmaterial erschien die leicht zu gewinnende p-Toluidin-m-sulfonsäure:



welche beim Sulfoniren des Paratoluidins neben der Orthosäure entsteht, sich von dieser aber leicht trennen lässt, und in welcher die verlangte, benachbarte Stellung von Amid und Schwefelsäurerest von vornherein gegeben ist.

Es wurde versucht, das Kaliumsalz der Sulfonsäure durch Bromalkyl in einen Aether überzuführen, um hieraus durch Behandeln mit Ammoniak das gesuchte Sulfamid zu erhalten.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 36, 141.

²⁾ Körner, das. S. 155; Knape, das. 43, 209; Franke, das. 44, 417.

Einwirkung von Bromäthyl auf p-toluidin-m-sulfonsaures Kalium.

Das Kaliumsalz der p-Toluidin-m-sulfonsäure wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Bromäthyl und absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 8—10 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dieser Zeit war das gelbe Kaliumsalz völlig verschwunden. In der Röhre fanden sich ausser einem weissen, festen Körper zwei Flüssigkeitsschichten vor, eine leichtere, hellere, welche aus Alkohol und Aether bestand, der sich als Nebenprodukt gebildet hatte, und ein schweres, rothbraunes Oel. Der Grund für die Trennung der beiden Flüssigkeiten dürfte in der Anwesenheit des Aethers zu finden sein, da das rothbraune Oel zwar in reinem, absoluten Alkohol, aber nicht in ätherhaltigem Alkohol löslich war.

Zunächst wurde der feste Körper durch Auswaschen mit heissem, absoluten Alkohol von dem anhaftenden Oel befreit und untersucht. Er erwies sich als rein anorganisch, aber wider Erwarten nicht als Bromkalium, sondern als schwefelsaures Kalium; es muss also eine theilweise Abspaltung der Sulfongruppe stattgefunden haben.

Aus dem nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibenden, zähflüssigen, rothbraunen Oel krystallisirte nach kurzer Zeit ein Körper aus, dessen Zusammensetzung, wie später gezeigt werden soll, derjenigen einer Toluidinsulfonsäure entspricht, in welcher zwei Wasserstoffatome durch zwei Aethylgruppen ersetzt sind. Das übrig bleibende, syrupartige Oel wurde von dem festen Körper abgegossen und zunächst weiter untersucht.

Untersuchung des Oels.

Das Oel war in Wasser, wie in Alkohol schon in der Kälte löslich. Durch Zusatz von Silbernitrat wurde die Anwesenheit von Bromwasserstoff nachgewiesen. Beim Zusammenbringen der wässrigen Lösung mit Alkalien oder Ammoniak schied sich ein in Wasser unlösliches Oel in kleinen Tropfen aus, welches mit Wasserdämpfen flüchtig war. Es wurde daher die ganze Menge in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt

48 Schmidt: Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren.

und mit Wasserdämpfen destillirt. Hierbei ging ein gelbes Oel über, welches in Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen desselben der Destillation unterworfen wurde. Dasselbe siedet zwischen 218° und 225°, welche Temperaturen zwischen dem Siedepunkte des Monoäthyltoluidins (217°) und dem des Diäthylparatoluidins (229°) liegen. Die Stickstoffbestimmungen, welche von zwei, durch fractionirte Destillation erhaltenen Proben vom Siedepunkt 218° und 225° gemacht wurden, ergaben die Richtigkeit der Vermuthung, dass ein Gemisch von Mono- und Diäthylparatoluidin vorliegt.

0,2189 Grm. Oel vom Siedepunkt 218° gaben bei 7° und 757 Mm. Druck 17,4 Ccm. = 9,83% N.

Berechnet für $C_8H_9 \begin{matrix} \left\langle CH_3 \\ NH(C_2H_5) \right\rangle \end{matrix}$:	Gefunden:
(Siedepunkt 217°)	
N 10,38	9,83 %.

0,1304 Grm. Oel vom Siedepunkte 225° gaben bei 17° und 755 Mm. Druck 10,5 Ccm. = 9,27% N.

Berechnet für $C_8H_9 \begin{matrix} \left\langle CH_3 \\ N(C_2H_5)_2 \right\rangle \end{matrix}$:	Gefunden:
(Siedepunkt 229°)	
N 8,58 %	9,27 %.

Um die Anwesenheit von Monoäthylparatoluidin in diesem Gemisch nachzuweisen, versuchte ich, ein Acetylprodukt desselben darzustellen. Acetanhydrid liess keine Einwirkung erkennen, während sich mit Acetylchlorid unter Wärmeentwicklung nach einiger Zeit ein fester Körper ausschied. Derselbe wurde auf Thonplatten gebracht, zerfloss hier zum Theil und hinterliess schliesslich weisse Krystalle, die in Wasser und Alkohol schon in der Kälte leicht, in Benzol jedoch nur in der Wärme löslich waren. Aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt der Körper glatt bei 157°. Er erwies sich jedoch nicht als Acetyläthyltoluidin, sondern als das salzsaure Salz des Diäthyltoluidins, wie die folgenden Analysen beweisen.

0,4204 Grm. Substanz gaben 0,3001 Grm. AgCl = 17,65% Cl.
 0,4197 Grm. Substanz gaben 0,3018 Grm. AgCl = 17,78% Cl.
 0,2964 Grm. Substanz gaben bei 19° und 757 Mm. Druck 18,8 Ccm = 1,25% N.

	Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N}(C_2H_5)_2 \end{matrix}, HCl$:	Gefunden :
Cl	17,84	17,65 17,78 %
N	7,04	7,25 % —

Da die salzsauren Salze des Mono- und Diäthyltoluidins noch nicht bekannt sind, so wurde, um die Richtigkeit der vorstehenden Angaben zu prüfen, dazu übergegangen, diese Salze auf dem oben erwähnten Wege aus den reinen Aminbasen darzustellen. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Monoäthylparatoluidin schied sich nach längerem Stehen eine geringe Menge eines festen Körpers aus, der indessen, auf eine Thonplatte gebracht, bald wieder zerfloss, ein Verhalten, welches auch das aus dem Oelgemisch erhaltene, salzsaure Salz zum Theil zeigte. Es hat demnach den Anschein, dass das salzsaure Salz des Monoäthylparatoluidins, wenn überhaupt sich ein solches bei dieser Reaction bildet, an der Luft nicht beständig ist.

Beim Zusammenbringen von Acetylchlorid mit Diäthyltoluidin schied sich sogleich ein fester Körper ab, der, aus Benzol umkrystallisirt, den obigen Schmelzp. 157° zeigt.

Diese Reaction veranlasste mich, auch andere Säurechloride auf die Aminbasen einwirken zu lassen.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Mono- und Diäthyltoluidin wurden die gleichen Resultate wie mit Acetylchlorid erhalten. Eine Analyse des aus Diäthyltoluidin entstandenen Körpers, der, aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 157° zeigte, gab folgende Zahlen:

0,2222 Grm. Substanz gaben 0,1588 Grm. $AgCl = 17,67\%$, Cl.

	Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N}(C_2H_5)_2 \end{matrix}, HCl$:	Gefunden:
Cl	17,84	17,67 %

Beim Zusammenbringen der Aminbasen mit Chlor-kohlensäureäther konnte keine Einwirkung bemerkt werden.

Es ist bekannt, dass bei der Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin unter Bildung von Salzsäure ein Keton

entsteht¹⁾, und auch bei der vorliegenden Umsetzung wird man, um die Entstehung des salzsauren Salzes zu erklären, wohl eine nebenhergehende Ketonbildung anzunehmen haben. Auf diese Reaction näher einzugehen, lag jedoch ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit, nur schien es von Wichtigkeit zu sein, zu untersuchen, ob sich das salzsaure Diäthylparatoluidin auch direct aus seinen Componenten bildet.

Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Mono- und Diäthyltoluidin.

Monoäthyltoluidin wandelte sich beim Einleiten von Salzsäure in eine zähflüssige, syrupartige Masse um, die selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallinisch wurde.

Diäthyltoluidin hingegen schied beim Einleiten von Salzsäure sehr bald unter bedeutender Wärmeentwicklung einen festen Körper aus, der, aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des früher gewonnenen salzsauren Diäthyltoluidins 157° zeigte.

Ich glaube somit als sicher hinstellen zu können, dass das bei der Destillation mit Wasserdämpfen übergehende Oel ein Gemisch von Mono- und Diäthylparatoluidin ist. Hierdurch wird auch in einfachster Weise die Anwesenheit von schwefelsaurem Kalium in dem ursprünglichen Reactionsgemisch erklärt. Die Entstehung desselben beruht auf der Abspaltung von Schwefelsäure aus der Toluidinsulfonsäure und Bildung von Toluidin, welches dann unter dem Einfluss von Bromäthyl in ein Gemisch von Mono- und Diäthyltoluidinhydrobromat übergeführt worden ist.

Die nach dem Uebertreiben des Oeles verbleibende Mutterlauge, welche das vom Bromäthyl herrührende Brom an Ammoniak gebunden enthielt, lieferte beim Einengen grosse, schöne Krystalle, die sich identisch erwiesen mit dem aus dem ersten Oelgemisch auskrystallisirten, im folgenden Absatz näher beschriebenen Körper.

¹⁾ Michler, Ber. 9, 716, 1900.

Untersuchung des krystallinischen Körpers.

Die Krystalle wurden zunächst auf dem Thonteller von anhaftendem Oel befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie sind in Wasser ziemlich leicht, in absolutem Alkohol schwerer, in Aether und Benzol nicht löslich. Aus Wasser krystallisiren sie in sehr schön ausgebildeten, monoklinen, farblosen Prismen, welche wasserhaltig sind und bei $24,3^{\circ}$ schmelzen. Bei längerem Liegen an der Luft verwittern sie. Die durch die Wasserbestimmung und die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen bis auf Wasserstoff¹⁾ genau auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{11}H_{17}NSO_3$, das ist eine Toluidinsulfonsäure, in welcher zwei Wasserstoffatome durch zwei Aethylgruppen ersetzt sind.

0,3081 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 105° einen Gewichtsverlust von 0,0203 Grm. = $6,59\%$ H_2O .

0,2450 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 105° einen Gewichtsverlust von 0,0164 Grm. = $6,69\%$ H_2O .

Berechnet für $C_{11}H_{17}NSO_3 + H_2O$:		Gefunden:	
H_2O	6,89	6,59	6,69 %.

Die Substanz, sowie auch alle folgenden, war äusserst schwer verbrennbar und wurde daher ein grosser Theil der Analysen im Bajonnetrohr gemacht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2430 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,4849 Grm. CO_2 = $54,42\%$ C und 0,1754 Grm. H_2O = $8,02\%$ H.

0,0838 Grm. Substanz gaben 0,1670 Grm. CO_2 = $54,33\%$ C und 0,0591 Grm. H_2O = $7,84\%$ H.

0,2853 Grm. Substanz gaben bei 15° und 755 Mm. Druck 13,8 Cem. = $5,63\%$ N.

0,2026 Grm. Substanz gaben bei 18° und 755 Mm. Druck 10,6 Cem. = $6,00\%$ N.

0,4046 Grm. Substanz gaben 0,3899 Grm. $BaSO_4$ = $13,22\%$ S.

0,4508 Grm. Substanz gaben 0,4403 Grm. $BaSO_4$ = $13,43\%$ S.

¹⁾ Hierzu ist zu bemerken, dass bei sämtlichen Analysen dieses, sowie auch aller folgender Körper der Wasserstoffgehalt beträchtlich zu hoch gefunden wurde, eine Erfahrung, die Smyth (Ber. 7, 1243) bei den analogen, alkylirten Anilinsulfonsäuren, besonders der Monoäthyl-anilinsulfonsäure ebenfalls gemacht hat.

52 Schmidt: Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren.

	Berechnet für $C_{11}H_{17}NSO_3$:	Gefunden:	
C	54,32	54,42	54,33 °.
H	6,99	8,02	7,84 „
N	5,72	5,63	6,00 „
S	13,17	13,22	13,48 „.

Aus diesen Zahlen, sowie aus der sauren Reaction des Körpers glaubte ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass hier eine Diäthyltoluidinsulfonsäure vorläge. Ich versuchte daher, durch Neutralisation mit Barythydrat ein Baryumsalz darzustellen, doch führte dies zu keinem Resultat, vielmehr krystallisirte der ursprüngliche Körper vom Schmelzpunkt 243° wieder aus.

0,2878 Grm. trockne Substanz hinterliessen nach dem Verbrennen 0,0002 Grm. Rückstand.

Ferner wurde die wässrige Lösung mit Barythydrat im Ueberschuss versetzt, eingedampft, wieder in Wasser aufgenommen und die überschüssige Base durch Kohlensäure in der Wärme ausgefällt. Doch auch hierdurch bildete sich kein Baryumsalz, vielmehr krystallisirte der ursprüngliche Körper unverändert wieder aus.

0,2677 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Verbrennen 0,0001 Grm. Rückstand.

Ebenso wenig konnte durch Einwirkung von kohlen saurem Kalk ein Calciumsalz erhalten werden. Da auf diese Weise keine Salzbildung vor sich gegangen war, wurde eine stärkere Base, und zwar Kalihydrat mit der wässrigen Lösung des krystallinischen Körpers zusammengebracht. Aus der Lösung krystallisirte ein farbloses, wasserhaltiges Salz in schönen, rhomboidischen Tafeln vom Schmelzpunkt 297° aus, dessen Zusammensetzung der eines Kaliumsalzes einer Diäthyltoluidinsulfonsäure $C_{11}H_{17}NSO_3$ entsprach.

0,8297 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0733 Grm. = $8,83^{\circ}$ H_2O .

0,6818 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0605 Grm. = $8,87^{\circ}$ H_2O .

	Berechnet für $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O :	Gefunden:	
H_2O	8,77	8,83	8,87 %.

0,2851 Grm. trocknes Salz gaben 0,0851 Grm. K_2SO_4 = $13,87^{\circ}$ K.

0,1437 Grm. Salz gaben 0,0444 Grm. K_2SO_4 = $13,57^{\circ}$ K.

0,2027 Grm. Salz gaben bei 21° und 756 Mm. Druck 9,2 Ccm. = 5,14 % N.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}NSO_3K$:	Gefunden:	
K	13,98	13,87	13,87 %
N	4,98	5,14 %	—

Aus dem Kaliumsalz wurden durch Zusatz von Metallsalzlösungen flockige, in Wasser fast oder ganz unlösliche Niederschläge erhalten, so durch

Silberrnitrat ein gelber, rasch sich bräunender Niederschlag; durch

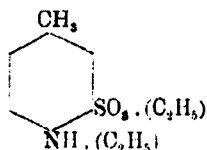
Kupferacetat blaue Flocken, welche beim Kochen mit Wasser grün, endlich braun werden, durch

Bleiacetat eine weisse, durch

Eisenchlorid eine rothbraune Fällung.

Die obige Analyse hat gezeigt, dass es sich im vorliegenden Falle um das Kaliumsalz einer Verbindung handelt, welche die Zusammensetzung einer Diäthyltoluidinsulfonsäure besitzt.¹⁾ Es musste daher auffallen, dass das Verhalten der Verbindung von dem der bereits bekannten, analog zusammengesetzten Dialkylamidossulfonsäuren, z. B. der Diäthylanilinsulfonsäure²⁾, abweicht. Letztere vermag beim Kochen mit Barythydrat ein wohlcharakterisirtes Barymsalz zu bilden, eine Eigenschaft, welche der vorliegenden Verbindung abgeht und die wohl geeignet ist, Zweifel über eine der Diäthylanilinsulfonsäure ähnliche Constitution aufkommen zu lassen.

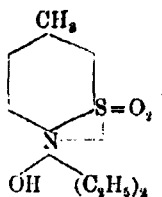
Es ist in der That denkbar, dass bei der Einwirkung von Bromäthyl auf toluidinsulfonsaures Kalium zwei der Diäthyltoluidinsulfonsäure isomere Verbindungen entstehen und zwar der Aethyläther der Monoäthyltoluidinsulfonsäure:



oder ein betaïnartiger Körper:

¹⁾ Eine Bestimmung des Molekulargewichts nach Beckmann führte zu keinem guten Resultat, doch ist dasselbe durch die Analyse des Kaliumsalzes ziemlich sicher festgestellt.

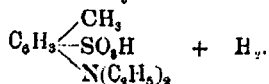
²⁾ Smyth, Ber. 7, 1243.



Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese beiden Körper schwach saure Eigenschaften besitzen und der Diäthylsulfonsäure analog Salze liefern.

Der betainartige Körper enthält ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom im Hydroxyl, während das Imidwasserstoffatom im Aether durch den Eintritt des Schwefelsäurerestes in den Toluidinkern eventuell die Eigenschaften eines Imidwasserstoffatoms der Anilide, z. B. des Acetanilids, angenommen haben kann. Ehe ich jedoch dazu überging, die Constitution aufzuklären, schien es mir von Interesse zu sein, eine wirkliche Diäthyltoluidinsulfonsäure synthetisch darzustellen und deren Eigenschaften mit denen des krystallinischen Körpers zu vergleichen.

Synthetische Diäthyltoluidinsulfonsäure.



25 Grm. Diäthyltoluidin wurden mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch ungefähr 20 Stunden lang auf 180° — 200° erhitzt. Nachdem auf Zusatz von Alkalien keine ölige Abscheidung mehr erfolgte, ein Zeichen, dass die Base völlig umgesetzt war, wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und die überschüssige Schwefelsäure durch Chlorbaryum genau ausgefällt, eine Methode, die sich sehr gut bewährt hat. Die hierbei gebildete Salzsäure wurde durch Eindampfen verjagt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung durch längeres Kochen mit Thierkohle gereinigt. Aus dem Filtrate krystallisirte ein wasserhaltiger Körper in schönen, farblosen Prismen aus. Derselbe ist nicht schmelzbar. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser war der Körper analysenrein.

0,3380 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 105° 0,0228 Grm. Gewichtsverlust = 6,73% H₂O.

0,5289 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 105° 0,0356 Grm. Gewichtsverlust = 6,73% H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₇ NSO ₃ + H ₂ O:		Gefunden:	
H ₂ O	6,89	6,73	6,73 %.

0,1458 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,2897 Grm. CO₂ = 54,19% C und 0,1037 Grm. H₂O = 7,90% H.

0,2965 Grm. Substanz gaben bei 9° und 749 Mm. Druck 14,5 Ccm. = 5,79% N.

0,3275 Grm. Substanz gaben bei 10° und 765 Mm. Druck 16,2 Ccm. = 5,94% N.

0,3647 Grm. Substanz gaben 0,3570 Grm. BaSO₄ = 0,04908 Grm. S = 13,46% S.

0,8750 Grm. Substanz gaben 0,3600 Grm. BaSO₄ = 0,04949 Grm. S = 13,20% S.

Berechnet für C ₆ H ₃ $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{H} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{cases}$:		Gefunden:	
C	54,32	54,19 %	—
H	6,99	7,90 „	—
N	5,72	5,94	5,79 %
S	13,17	13,46	13,20 „

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Mit concentrirter Salzsäure eingeschlossen und auf 200° erhitzt, spaltet sie Schwefelsäure ab. Durch Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180° findet keine Veränderung statt. Von Salzen wurden die folgenden dargestellt.

Das Kaliumsalz C₆H₃ $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3\text{K} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{cases}$ + 2H₂O ist in Wasser leicht löslich, doch krystallisirt es daraus nach längerem Stehen in schönen, farblosen, triklinen Tafeln. Ueber Schwefelsäure verliert es all sein Krystallwasser, zum Theil schon beim Liegen an der Luft. Beim Erhitzen auf 105° tritt Bräunung, also theilweise Zersetzung ein.

0,6988 Grm. Salz verloren über Schwefelsäure 0,0767 Grm. = 10,98% H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ NSO ₃ K + 2H ₂ O:		Gefunden:	
H ₂ O	11,36	10,98 %	

56 Schmidt: Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren.

0,2139 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0658 Grm. $K_2SO_4 = 0,02954$ Grm.
 $K = 13,81\%$ K.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}NSO_3K$:	Gefunden:
K	13,88	13,81 %.

Das Baryumsalz $2 \left[C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3 \\ \text{N}(C_2H_5)_2 \end{array} \right] Ba + 4 H_2O$ wurde

dargestellt durch Versetzen der wässrigen Säurelösung mit Baryhydrat bis zur schwach basischen Reaction. Es krystallisirt in farblosen triklinen Tafeln mit 4 Mol. Wasser.

0,4697 Grm. Salz gaben beim Erhitzen auf 105° 0,0482 Grm. Gewichtsverlust = $10,26\%$ H_2O . Berechnet für 4 Mol. = $10,39\%$ H_2O .

0,4130 Grm. trocknes Salz gaben 0,1548 Grm. $BaSO_4 = 0,09103$ Grm.
 $Ba = 22,04\%$ Ba.

	Berechnet für $(C_{11}H_{16}NSO_3)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	22,07	22,04 %.

Das Calciumsalz $2 \left[C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3 \\ \text{N}(C_2H_5)_2 \end{array} \right] Ca + 3 H_2O$ wurde

gewonnen durch Versetzen der wässrigen Lösung der Säure mit fein pulverisirtem Doppelspath unter Kochen. Sodann wurde vom überschüssigen, kohlensauren Kalk abfiltrirt und bis zur Krystallisation eingedampft.

0,1510 Grm. Salz verloren über Schwefelsäure 0,0140 Grm. = $9,26\%$ H_2O . Berechnet für 3 Mol. = $9,34\%$ H_2O .

0,1962 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0495 Grm. $CaSO_4 = 0,01456$ Grm.
 $Ca = 7,42\%$ Ca.

	Berechnet für $(C_{11}H_{16}NSO_3)_2Ca$:	Gefunden:
Ca	7,63	7,42 %.

Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes wurden durch Zusatz von Metallsalzlösungen flockige, in Wasser fast oder ganz unlösliche Niederschläge erhalten, so durch

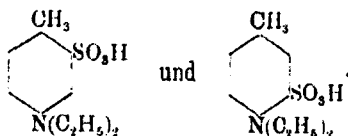
Silberniträt gelbe Flocken, die sich rasch schwärzen, also zersetzen; durch

Kupferacetat eine blaue Fällung, die sich beim Kochen nicht verändert; durch

Bleiacetat ein weisser, durch

Eisenchlorid ein rothbrauner Niederschlag.

Die synthetische Diäthyltoluidinsulfonsäure zeigt also ein ganz anderes Verhalten, als die durch Einwirkung von Bromäthyl auf p-Toluidin-m-sulfonsäure entstandene Verbindung, obwohl dieselbe die gleiche Zusammensetzung besitzt wie jene. Vom Diäthyl-p-toluidin leiten sich bekanntlich nur zwei Sulfonsäuren ab, deren Constitution durch folgende Formeln ausgedrückt wird:



Es schien mir daher von grösster Wichtigkeit zu sein, zu untersuchen, ob nicht durch Einwirkung von Bromäthyl auf die p-Toluidin-o-sulfonsäure ein Körper entstände, welcher mit der synthetischen Säure identisch ist oder aber ein ähnliches Verhalten wie die aus der Metasäure erhaltene Verbindung zeigt.

Einwirkung von Bromäthyl auf p-toluidin-o-sulfonsaures Kalium

Das Kaliumsalz wurde mit der doppelten, berechneten Menge Bromäthyl und absolutem Alkohol eingeschlossen und auf 150° — 160° erhitzt. Die Reaction verläuft hierbei ganz anders als bei der Metasäure, denn es findet, wie durch die folgenden Untersuchungen gezeigt wird, die Bildung einer deutlich charakterisirten Säure statt. Ausserdem befand sich in der Röhre als Nebenprodukt kein schwefelsaures Kalium, wie bei der Metasäure, sondern Bromkalium. Bisweilen ist die Bildung eines rothbraunen Oeles zu bemerken, welches jedoch beim Schütteln mit Alkohol sowie durch Einwirkung der Luft rasch fest wird. Behufs Reinigung der Säure wurde der Alkohol abgegossen und das Reactionsgemisch aus Wasser umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt in schönen, farblosen, wasserhaltigen Prismen, welche nicht schmelzen. Nach drei-

58 Schmidt: Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren.

maligem Umkrystallisiren war die Substanz frei von anorganischen Beimengungen und analysenrein.

0,6081 Grm. lufttrockne Substanz gaben beim Erhitzen auf 105° 0,041 Grm. = 6,74% H_2O ab.

0,6966 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0478 Grm. = 6,86% H_2O .

0,1539 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,3004 Grm. CO_2 = 54,25% C und 0,108 Grm. H_2O = 7,80% H.

0,1739 Grm. Substanz gaben bei 8° und 737 Mm. Druck 8,6 Ccm. = 5,78% N.

0,2098 Grm. Substanz gaben bei 6° und 749 Mm. Druck 10,1 Ccm. = 5,80% N.

0,4572 Grm. Substanz gaben 0,4404 Grm. $BaSO_4$ = 0,06054 Grm. S = 13,24% S.

0,4273 Grm. Substanz gaben 0,4119 Grm. $BaSO_4$ = 0,05663 Grm. S = 13,25% S.

Diese Zahlen ergeben die empirische Formel $C_{11}H_{17}NSO_3 + H_2O$.

	Berechnet für $C_{11}H_{17}NSO_3 + H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	6,89	6,74	6,86%
	Berechnet für $C_{11}H_{17}NSO_3$:	Gefunden:	
C	54,32	54,29%	—
H	6,99	7,80	„ —
N	5,72	5,78	5,80%
S	13,17	13,24	13,25 „

Die Verbindung ist in Wasser ziemlich, in Alkohol sehr schwer löslich. Durch Einschliessen mit concentrirter Salzsäure und Erhitzen auf 200° wird Schwefelsäure abgespalten.

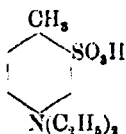
Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung des Körpers findet ebenfalls Abspaltung von Schwefelsäure statt.

Durch Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180° war keine Einwirkung zu bemerken.

In diesen Reactionen verhielt sich der Körper völlig wie die synthetische Säure, auch war er im Stande, eine Reihe gut charakterisirter Salze zu liefern, welche ein den Salzen der synthetischen Säure ganz analoges Verhalten zeigten und auch wie diese dargestellt wurden.

Hieraus ergiebt sich aber, dass die entstandene Verbindung

eine Säure ist und zwar hat sich die Diäthyl-p-toluidin-o-sulfonsäure



gebildet.

Das Kaliumsalz $\text{C}_9\text{H}_9 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_3\text{K} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in

triklinen Tafeln mit 2 Mol. Wasser.

1,3233 Grm. Salz verloren über Schwefelsäure 0,1466 Grm. = 11,08 % H_2O . Berechnet für 2 Mol. = 11,36 % H_2O .

0,3045 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0946 Grm. $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0,04247$ Grm. $\text{K} = 18,94\%$ K.

0,4265 Grm. trocknes Salz gaben bei 18° und 754 Mm. Druck 19,1 Ccm. = 5,13 % N.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NSO}_3\text{K}$:	Gefunden:
K	13,88	13,94 %
N	4,98	5,13 %

Das Baryumsalz $2 \left[\text{C}_9\text{H}_9 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right] \text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ krystal-

lisirt gleichfalls in triklinen Tafeln mit 4 Mol. Wasser.

0,6334 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0654 Grm. = 10,35 % H_2O . Berechnet für 4 Mol. = 10,39 % H_2O .

0,2689 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1011 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,05949$ Grm. $\text{Ba} = 22,12\%$ Ba.

	Berechnet für $(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{SO}_3\text{N})_2\text{Ba}$:	Gefunden:
Ba	22,07	22,12 %

Das Calciumsalz $2 \left[\text{C}_9\text{H}_9 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right] \text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ lieferte

folgende Zahlen:

0,3854 Grm. Salz verloren über Schwefelsäure 0,0351 Grm. = 9,11 % H_2O . Berechnet für 3 Mol. = 9,34 % H_2O .

0,4096 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1045 Grm. $\text{CaSO}_4 = 0,03072$ Grm. $\text{Ca} = 7,50\%$ Ca.

	Berechnet für $(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NSO}_3)_2\text{Ca}$:	Gefunden:
Ca	7,63	7,50 %

60 Schmidt: Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren.

Die Metallsalze wurden aus dem Kaliumsalz genau wie bei der synthetischen Säure gewonnen und zeigten auch dieselben Eigenschaften wie jene.

Löslichkeit der Säuren.

15,224 Grm. bei 12° gesättigte Lösung enthielten 0,2239 Grm. synthetische Säure.

12,3128 Grm. bei 12° gesättigte Lösung enthielten 0,1884 Grm. Orthosäure.

13,0624 Grm. bei 16° gesättigte Lösung enthielten 0,2003 Grm. synthetische Säure.

12,9633 Grm. bei 16° gesättigte Lösung enthielten 0,2009 Grm. Orthosäure.

100 Theile Wasser lösen also

bei 12° 1,48 Theile der synthetischen Säure,

1,51 Theile der Orthosäure;

bei 16° 1,58 Theile der synthetischen Säure,

1,58 Theile der Orthosäure.

Die synthetisch dargestellte Säure und die Diäthyl-p-toluidin-o-sulfonsäure haben demnach gleiche Zusammensetzung, gleichen Krystallwassergehalt, gleiche Löslichkeit, gleiche Eigenschaften, ebenso sind in ihren Salzen Zusammensetzung und Krystallwassergehalt gleich. Es ist daher kein Zweifel, dass diese beiden Säuren identisch sind. Somit ist erwiesen, dass beim Sulfoniren von Diäthyl-p-toluidin die Diäthyl-p-toluidin-o-sulfonsäure entsteht und zwar scheint sich nur diese eine Säure zu bilden.

Aus dem Vorstehenden hat sich ergeben, dass die Diäthyl-p-toluidin-o-sulfonsäure von dem aus der Metasäure durch Einwirkung von Bromäthyl erhaltenen krystallinischen Körper völlig verschieden ist.

Jene ist bis 300° noch nicht geschmolzen und verkohlt oberhalb dieser Temperatur, dieser schmilzt bei 248°; jene giebt ein Baryumsalz und spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure Schwefelsäure ab, dieser nicht. Eine eigenthümliche bis jetzt noch nicht aufgeklärte Reaction tritt dagegen beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des krystallinischen Körpers ein und zwar findet hierbei unter Abspaltung von Ammoniak die Bildung eines bis 300° noch nicht schmelzenden Körpers statt, während die Orthosäure unter gleichen Um-

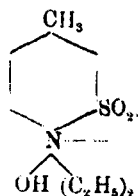
ständen Schwefelsäure abspaltet. Auch in folgenden Reactionen zeigten sich die beiden Verbindungen verschieden.

Der krystallinische Körper wurde mit Phosphorpentachlorid verrieben und auf Wasserbadtemperatur erwärmt; das Gemisch nahm hierbei eine schön blaue Färbung an. In Aether war es mit rother Farbe löslich; nach Verdunsten des Aethers blieb ein schmieriger Rückstand.

Ferner wurde der Körper mit concentrirtem Ammoniak eingeschlossen und auf 180° erhitzt. Hierbei fand die Abscheidung eines Oeles, sowie Abspaltung von Schwefelsäure statt. Das Oel war in Salzsäure löslich und wurde durch Ammoniak wieder ausgefällt, war also basisch. Dasselbe besass einen an Isonitril erinnernden Geruch. Ein Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden. Leider war die Menge des entstandenen Oeles, sowie auch diejenige der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des krystallinischen Körpers gebildeten festen Verbindung, zu gering, um genauere Untersuchungen anstellen zu können.

Auf die Orthosäure dagegen wirkt weder Phosphorpentachlorid, noch concentrirtes Ammoniak ein.

Diese Verschiedenheiten lassen es nun sehr zweifelhaft erscheinen, dass in dem krystallinischen Körper eine Diäthyltoluidinsulfonsäure vorliegt. Wie schon früher erwähnt, lassen sich noch zwei Isomere denken: der Aethyläther der Monoäthyltoluidinsulfonsäure und eine betainartige Verbindung von der folgenden Constitution:



Gegen die Annahme eines Aethers sprechen folgende Gründe: der Körper ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich, Eigenschaften, welche den gewöhnlichen Löslichkeitsverhältnissen der Aether widersprechen.

Ein Versuch, in eisessigsaurer Lösung durch Einleiten von salpêtriger Säure das Imidwasserstoffatom durch NO zu er-

62 Schmidt: Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren.

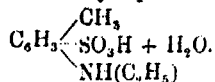
setzen, führte zu keinem Resultat, vielmehr krystallisirte der unveränderte Körper vom Schmelzpunkt 243° wieder aus.

Durch Kochen mit verdünnten Alkalien fand keine Verseifung, sondern die Bildung des früher erwähnten Kaliumsalzes einer diäthylirten Toluidinsulfonsäure statt. Als Abkömmling eines Aethers wäre das Salz nur so denkbar, dass das Imidwasserstoffatom durch Kalium ersetzt ist. Läge nun wirklich eine solche Verbindung vor, so würde wahrscheinlich das Kalium nur sehr locker an Stickstoff gebunden sein und schon durch schwache Säuren abgespalten werden. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Kaliumsalzes das letztere nicht zersetzt wird.

Die Annahme eines betaïnartigen Körpers endlich hat einiges für sich, z. B. stimmen die Löslichkeitsverhältnisse mit denjenigen solcher Verbindungen überein. Jedoch finden auch bei Annahme einer solchen Constitution einzelne Eigenschaften des krystallinischen Körpers, z. B. die Unfähigkeit, ein Baryumsalz zu bilden, keine genügende Erklärung.

Zu einer solchen betaïnartigen Verbindung war kaum durch Synthese zu gelangen, wohl aber erschien es möglich, durch Einwirkung von Bromäthyl auf das Kaliumsalz einer Monoäthyltoluidinsulfonsäure einen Aethyläther zu erhalten und auf diese Weise die eine der Hypothesen experimentell zu prüfen. Es wurde daher eine Monoäthyltoluidinsulfonsäure synthetisch dargestellt.

Synthetische Monoäthyl-p-toluidinsulfonsäure,



Aethyltoluidin wurde nach den Angaben von Morley¹⁾ aus Paratoluidin und Jodäthyl dargestellt, durch Ueberführung in sein Nitrosamin gereinigt und mit rauchender Schwefelsäure zusammengebracht. Nachdem die Base völlig umgesetzt war, wurde die Masse in Wasser gegossen und die überschüssige Schwefelsäure mit Chlorbaryum genau ausgefällt. Die hierbei

¹⁾ Ann. Chem. 93, 313.

gebildete Salzsäure wurde durch Eindampfen verjagt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch Thierkohle gereinigt. Die Säure krystallisirt in gelben Prismen mit einem Molekül Krystallwasser.

0,7745 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0587 Grm. = 7,58% H₂O.

	Berechnet für 1 Mol. H ₂ O:	Gefunden:
H ₂ O	7,72	7,58%

0,0900 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1651 Grm. CO₂ = 50,03% C und 0,0572 Grm. H₂O = 7,06% H.

0,2532 Grm. Substanz gaben bei 15° und 756 Mm. Druck 14,3 Ccm. = 6,58% N.

0,2039 Grm. Substanz gaben 0,2190 Grm. BaSO₄ = 0,03011 Grm. S = 14,76% S.

	Berechnet für C ₆ H ₃ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right.$:	Gefunden :
C	50,23	50,03%
H	6,05	7,06 „
N	6,51	6,58 „
S	14,88	14,76 „

Die Säure ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol sehr schwer löslich.

Das Kaliumsalz C₆H₃ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3\text{K} \\ \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right.$ + H₂O, krystallisirt aus

Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in schönen gelben Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser.

0,3341 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0221 Grm. = 6,61% H₂O. Berechnet für 1 Mol. = 6,64% H₂O.

0,3120 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1068 Grm. K₂SO₄ = 0,04752 Grm. K = 15,32% K.

	Berechnet für C ₆ H ₃ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3\text{K} \\ \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right.$:	Gefunden:
K	15,41	15,32%

Einwirkung von Bromäthyl auf monoäthyltoluidin-sulfonsaures Kalium.

Um den Aethyläther der Monoäthyltoluidinsulfonsäure zu erhalten, wurde das Kaliumsalz mit Bromäthyl und absolutem Alkohol eingeschlossen und ungefähr 8 Stunden lang auf 150° erhitzt. Hiernach wurde der Alkohol abgegossen und der Röhren-

64 Schmidt: Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren.

inhalt, welcher Bromkalium beigemischt enthielt, aus Wasser umkrystallisirt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren war der Körper frei von anorganischen Beimengungen und analysenrein. Er krystallisirt in farblosen, wasserhaltigen Prismen, welche nicht schmelzen.

0,4584 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0308 Grm.
= 6,72 % H_2O .

0,6160 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0419 Grm.
= 6,80 % H_2O .

0,1687 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,3339 Grm. CO_2 = 53,98 %, C und 0,1136 Grm. H_2O = 7,48 % H.

Diese Zahlen stimmen auf die empirische Formel $C_{11}H_{17}NSO_3 + H_2O$, das ist eine Toluidinsulfonsäure, in welcher zwei Wasserstoffatome durch zwei Aethylgruppen ersetzt sind.

	Berechnet für 1 Mol. H_2O :	Gefunden:
H_2O	6,89	6,72 6,80 %.
	Berechnet für $C_{11}H_{17}NSO_3$:	Gefunden:
C	54,32	53,98 %
H	6,99	7,48 %

Der entstandene Körper erwies sich jedoch nicht als Aether, sondern als Säure, welche im Stande ist, wohlcharakterisirte Salze zu bilden.

Das Baryumsalz dieser Säure krystallisirt mit 4 Mol. Wasser.

0,6636 Grm. Salz gaben beim Erhitzen auf 105° 0,088 Grm. Gewichtsverlust = 10,25 % H_2O .

	Berechnet für 4 Mol. H_2O :	Gefunden:
H_2O	10,39	10,25 %.

0,4586 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1710 Grm. $BaSO_4$ = 0,10056 Grm. Ba = 21,93 % Ba.

	Berechnet für $(C_{11}H_{17}NSO_3)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	22,07	21,93 %.

Ein Vergleich der Löslichkeit dieser und der Orthosäure gab folgendes Resultat:

12,9769 Grm. bei 12° gesättigte Lösung enthielten 0,1844 Grm. der letzten Säure.

15,5489 Grm. bei 12° gesättigte Lösung enthielten 0,2158 Grm. der Orthosäure.

100 Theile Wasser lösen also

bei 12° 1,44 Theile der letzten Säure,

1,41 Theile der Orthosäure.

Da nun die Zusammensetzung dieser durch Einwirkung von Bromäthyl auf monoäthyltoluidinsulfonsaures Kalium erhaltenen Säure, ihr Krystallwassergehalt, die Zusammensetzung, sowie der Wassergehalt des Baryumsalzes und schliesslich auch ihre Löslichkeitsverhältnisse mit denjenigen der Diäthyl-p-toluidin-o-sulfonsäure übereinstimmen, so geht daraus hervor, dass diese beiden Säuren identisch sind, dass also die Aethylgruppe an die Stelle des Imidwasserstoffatoms getreten ist.

Hieraus folgt aber, dass bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Monoäthyl-p-toluidin die Orthosulfonsäure entsteht.

Diese Bildung einer Diäthyltoluidinsulfonsäure aus der Monoäthyltoluidinsulfonsäure durch Einwirkung von Bromäthyl zeigt, dass die Alkylgruppe die Neigung besitzt, stets zuerst den Amidwasserstoff zu ersetzen. Um nun zu prüfen, ob überhaupt das Wasserstoffatom des Schwefelsäurerestes durch Alkyl ersetzt werden kann, habe ich noch einige Versuche angestellt, z. B. Bromäthyl mit diäthyltoluidinsulfonsaurem Kalium zusammen erhitzt, in welchem schon beide Amidwasserstoffatome durch Alkyl ersetzt sind und in welchem, wenn eine Aetherbildung möglich ist, die Aethylgruppe in den Schwefelsäurerest eintreten muss.

Einwirkung von Bromäthyl auf diäthyl-p-toluidin-o-sulfonsaures Kalium.

Das Kaliumsalz wurde mit Bromäthyl und absolutem Alkohol eingeschlossen und etwa 8 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde aus Wasser umkrystallisirt und ergab die unveränderte Diäthyl-p-toluidin-o-sulfonsäure.

0,3216 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0218 Grm. = 6,77% H₂O. Berechnet für 1 Mol. = 6,89% H₂O.

0,1869 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,3701 Grm. CO₂ = 54,01% C und 0,1297 Grm. H₂O = 7,71% H.

0,3918 Grm. Substanz gaben bei 14° und 747 Mm. Druck 19,9 Ccm. = 5,87% N.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₇ NSO ₃ :	Gefunden:
C	54,32	54,01%
H	6,99	7,71 „
N	5,72	5,87 „

Schliesslich wurde noch versucht, einen Aether durch Vermittlung des Chlorids darzustellen. Zu dem Zwecke wurde das Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid behandelt, doch weder durch inniges Verreiben, noch durch Wasserbadtemperatur, noch auch durch Anfeuchten mit Phosphoroxychlorid gelang es, das Chlorid der Diäthyltoluidinsulfonsäure zu erhalten. Nach diesen verschiedenen Versuchen hat es den Anschein, als ob die Amidosulfonsäuren nicht im Stande wären, Aether zu bilden.

Aus den bisher beschriebenen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass bei der Einwirkung von Bromäthyl auf *o*- und *m*-Toluidinsulfonsäure zwei isomere, in ihren Eigenschaften und Umsetzungen aber von einander verschiedene Körper entstehen.

Durch meine Versuche hat nicht festgestellt werden können, ob diese Verschiedenheit in einer abweichenden Constitution der betreffenden Verbindungen zu suchen ist, oder ob lediglich die Stellung des Amids zur Sulfongruppe, welche sich einmal in der Ortho-, einmal in der Metastellung zu einander befinden, die Ursache derselben ist. Um nun diese letztere Ansicht einigermaßen klar zu stellen, wurde dazu übergegangen, von den beiden Säuren Isopropylderivate darzustellen.

Einwirkung von Isopropylbromid auf *p*-toluidin-*m*-sulfonsaures Kalium.

Das Kaliumsalz wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Isopropylbromid und absolutem Alkohol eingeschlossen und auf 150° erhitzt. Hierbei vollzog sich eine ganz analog verlaufende Reaction wie mit Bromäthyl: es bildete sich ein schweres, rothbraunes, in Wasser und Alkohol lösliches Oel neben schwefelsaurem Kalium.

Aus dem Oel schied sich erst nach längerer Zeit eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers aus, der auf dem Thonteller von anhaftendem Oel befreit und aus Wasser umkrystallisirt, bei 222°–223° schmolz.

Die Analyse ergab Zahlen, welche annähernd auf eine Toluidinsulfonsäure stimmen, in welcher zwei Wasserstoffatome durch zwei Isopropylgruppen ersetzt sind, die also die empirische Zusammensetzung $C_{13}H_{21}NSO_3 + 2H_2O$ besitzt.

0,3228 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 105° einen Gewichtsverlust von 0,0385 Grm. = 11,93% H_2O . Berechnet für 2 Mol. = 11,72% H_2O .

0,2778 Grm. wasserfreie Substanz gaben bei 8° und 756 Mm. Druck 12,8 Ccm. = 5,52% N.

0,8634 Grm. Substanz gaben 0,3277 Grm. $BaSO_4$ = 0,04437 Grm. S = 12,21% S.

	Berechnet für $C_{13}H_{21}NSO_3$	Gefunden:
N	5,17	5,52%
S	11,81	12,21 ..

Ein Baryumsalz konnte nicht erhalten werden.

Das übrig bleibende, nicht krystallinisch gewordene Oel wurde wie oben in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, wobei sich ein in Wasser unlösliches Oel ausschied, welches mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde. Das Destillat wurde dann mit Aether ausgezogen. Nach dessen Verdampfen blieb ein leichtflüssiges, gelbes Oel zurück, das in der Hauptsache bei 222° siedete. Beim Zusammenbringen desselben mit Acetylchlorid konnte nicht, wie es bei dem durch Einwirkung von Bromäthyl auf die Metasäure gebildeten Oelgemisch beobachtet wurde, ein fester Körper erhalten werden; ebenso entstand durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure nur eine zähflüssige, syrupartige Masse, welche nicht krystallinisch wurde.

Einwirkung von Isopropylbromid auf p-toluidin-sulfonsaures Kalium.

Das Kaliumsalz wurde mit Isopropylbromid und absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Die Reaction verläuft ähnlich wie bei der Einwirkung von Bromäthyl auf die Orthosäure: es findet die Bildung einer Säure und Abscheidung von Bromkalium statt. Es hat sich jedoch nicht eine Dipropyl-, sondern eine Monopropyltoluidinsulfonsäure gebildet. Die Säure ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt aus ersterem in farblosen Prismen, welche frei von Krystallwasser sind und bis 300° nicht schmelzen.

0,1522 Grm. Substanz gaben 0,2911 Grm. CO_2 = 52,16% C und 0,0971 Grm. H_2O = 7,09% H.

0,2492 Grm. Substanz gaben bei 16° und 751 Mm. Druck 13,2 Ccm. = 6,10% N.

0,8108 Grm. Substanz gaben 0,3105 Grm. $BaSO_4$ = 0,04269 Grm. S = 13,70% S.

68 Schmidt: Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ SO_2H \\ N(C_3H_7) \end{cases}$	$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ SO_2H \\ NH(C_3H_7) \end{cases}$	
C	57,41	52,40	52,16 %
H	7,75	6,56	7,09 „
N	5,16	6,11	6,10 „
S	11,81	13,97	13,70 „

Beim Versetzen der wässrigen Säurelösung mit Baryhydrat wurde ein Baryumsalz erhalten.

Leider waren die Ausbeuten bei der Einwirkung von Isopropylbromid auf die p-Toluidin-o- und m-sulfonsäure zu gering, um genauere Untersuchungen über die Natur der entstandenen Verbindungen anstellen zu können, es hat sich aber doch gezeigt, dass hierbei ähnliche Verbindungen sich bilden wie mit Bromäthyl: aus der Metasäure ein schmelzender Körper, welcher nicht im Stande ist, ein Baryumsalz zu liefern: aus der Orthosäure eine wohlcharakterisirte Säure, welche bis 300° noch nicht geschmolzen ist.

Schliesslich wurde auch Jodmethyl mit der Metasäure zusammengebracht.

Einwirkung von Jodmethyl auf p-toluidin-m-sulfonsaures Kalium.

Das Kaliumsalz wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl und absolutem Alkohol eingeschlossen und auf 150° erhitzt. Hierbei bildete sich ebenfalls ein schweres, rothbraunes Oel neben schwefelsaurem Kalium. Aus dem Oel, welches sich als jodhaltig erwies, schied sich selbst nach wochenlangem Stehen kein fester Körper ab. Das Oel war in Wasser und in Alkohol löslich, konnte aber trotz mehrmaligem Lösen in absolutem Alkohol und Verdampfen desselben nicht frei von anorganischer Substanz erhalten werden. Daher wurde seine wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. Nur ganz geringe Mengen eines gelben Oeles destillirten über. Aus der zurückbleibenden Mutterlauge konnte ebenfalls kein fester Körper gewonnen werden.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Einwirkung von Bromäthyl auf p-toluidin-o- und m-sulfonsaures Kalium entstehen zwei isomere Körper von der Zusammensetzung einer Diäthyltoluidinsulfonsäure. Von diesen erwies sich das Derivat der Orthosäure als eine charakteristische, nicht schmelzbare Säure, welche im Stande war, sowohl mit Alkalien, als alkalischen Erden Salze zu bilden. Der Abkömmling der Metasäure hingegen schmilzt und besitzt nur schwach saure Eigenschaften; er liefert nur ein Kaliumsalz, während Salze von alkalischen Erden nicht aus ihm erhalten werden konnten.

2. Die aus der Orthosäure entstehende Diäthyl-p-toluidin-o-sulfonsäure ist identisch mit der aus dem p-Diäthyltoluidin synthetisch erhaltenen Sulfonsäure, wie aus den Eigenschaften der Salze und der Löslichkeit der Säuren in Wasser hervorgeht.

3. Durch Behandeln von Monoäthyl-p-toluidin mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Monoäthyltoluidinsulfonsäure, deren Kaliumsalz durch die Einwirkung von Bromäthyl in eine Diäthyltoluidinsulfonsäure übergeht, welche mit der synthetischen und der aus der Orthosäure dargestellten Diäthyltoluidinsulfonsäure identisch ist.

4. Versuche zur Darstellung eines Aethers aus der Diäthyl-p-toluidin-o-sulfonsäure blieben erfolglos.

5. Die durch Einwirkung von Isopropylbromid auf p-toluidin-o- und m-sulfonsaures Kalium entstehenden Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten wie die mittelst Bromäthyl dargestellten Verbindungen.

Ueber das Natriumsalz der Ueberchromsäure;

von

C. Häussermann.

Wie bereits Hempel¹⁾ mitgetheilt hat, wird Chromoxyd durch schmelzendes Natriumsuperoxyd in Chromsäure übergeführt und lässt sich dieses Verhalten mit Vortheil zum Nachweis des Chromoxyds bei der Mineralanalyse benutzen. In anderer Weise verläuft die Reaction, wenn man das Natriumsuperoxyd auf in Wasser vertheiltes Chromhydroxyd einwirken lässt. Verfährt man hierbei in der Art, dass man das Natriumsuperoxyd allmählich und unter Umrühren in die dünnflüssige Paste einträgt, während die Temperatur durch äusseres Abkühlen oder durch Eingeben von Eis auf ca. +10°—20° gehalten wird, so löst sich das Chromhydroxyd unter heftiger Reaction auf und es entsteht eine im durchfallenden Licht gelbbraune Flüssigkeit. Aus dem event. decantirten Fluidum scheiden sich nach längerem Stehen in einem kühlen Raume braunrothe, glasglänzende, anscheinend dem monoklinen System angehörnde Krystalle ab, welche nach dem Abfiltriren, Waschen mit wenig kaltem Wasser und Pressen zwischen Filtrirpapier an der Luft sehr rasch verwittern und zu einem bräunlichen Pulver zerfallen.

Im Exsiccator über Schwefelsäure verlieren die gut abgepressten Krystalle 51,25% Wasser²⁾; annähernd derselbe Gewichtsverlust wurde auch beim Erwärmen auf 100° constatirt. Stärker erhitzt, verpufft der Körper bei ca. 170° lebhaft, stark alkalisch reagirendes Natriumchromat hinterlassend. Das über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknete Präparat ist ziemlich luftbeständig und löst sich nur sehr schwer in kaltem Wasser, während es von heissem Wasser zersetzt wird. Als Zersetzungsprodukte treten Natriumchromat, Natronhydrat und Sauerstoffgas auf, und die Flüssigkeit nimmt nach dem Aufhören der Gasentwicklung eine rein gelbe Farbe an.

¹⁾ Z. f. anorgan. Chemie 3, 193 (1893).

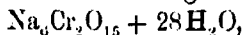
²⁾ Bei einem zweiten Versuch wurde ein Wassergehalt von 53,26% beobachtet.

Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge des wasserfreien Salzes mit heissem Wasser zersetzt und dann aus der zum Zweck der Reduction der Chromsäure mit Schwefelsäure und Alkohol versetzten Lösung das Chromoxyd durch Zusatz von Ammoniak abgeschieden. Das Filtrat wurde zur Trockne verdunstet, der Rückstand geglüht und als Natriumsulfat zur Wägung gebracht.

0,861 Grm. Substanz lieferten 0,203 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 21,02\%$ Cr, und 0,567 Grm. $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 27,53\%$ Na.

Dementsprechend würde vorläufig die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes durch die Formel $\text{Na}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ auszudrücken sein, welche 21,73% Cr und 28,57% Na verlangt.

Für das krystallisirte Salz ergibt sich aus diesen Zahlen und dem oben mitgetheilten Wassergehalt die Formel



für welche sich 51,06% Wasser berechnen. Die Abweichung der gefundenen Werthe¹⁾ von den aus der aufgestellten Formel berechneten erklärt sich dadurch, dass die neue Verbindung im Hinblick auf ihr Verhalten zu Wasser im ungereinigten Zustand zur Analyse verwendet werden musste. Auch ist infolge der raschen Verwitterung der Krystalle eine genaue Wasserbestimmung nicht möglich und sind wiederholt Zahlen gefunden worden, welche auf einen Gehalt von 30 Mol. H_2O hinweisen.

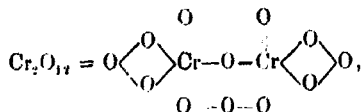
Was das Verhalten des Salzes gegen Agentien betrifft, so ruft der Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die bekannte, für die Ueberchromsäure charakteristische Färbung hervor und in weiterer Folge tritt Sauerstoffentwicklung, resp. Bildung von Chromsulfat ein. Mit Natronlauge lässt sich dagegen das Salz, ohne eine Veränderung zu erleiden, erwärmen, wie dies auch aus seiner Bildungsweise hervorgeht.

Bei der Behandlung des Salzes mit heissem Wasser wird ein Theil des Natriums in Form von Natronhydrat abgespalten. Hierbei wurden 14,65% NaOH erhalten, während nach der Gleichung: $\text{Na}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NaOH} + 3\text{O}_2$ genau 16,56% entstehen müssten.

¹⁾ Bei einem zweiten Versuch wurden 28,05% Na gefunden.

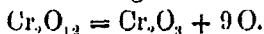
72 Fileti: Oxydation und Derivate der Erucasäure.

Unter Zugrundelegung der Formel $\text{Na}_6\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ ergibt sich für das Ueberchromsäureanhydrid der Ausdruck:



welcher jedoch im Widerspruch mit der diesem Superoxyd von Barreswill und auch von Aschoff¹⁾ zugeschriebenen Formel steht.

Nach den Untersuchungen des letztgenannten Forschers werden in Uebereinstimmung mit den Angaben von Baumann²⁾ und von Marchlewski³⁾ bei der Reduction der Ueberchromsäure zu Chromoxyd höchstens 8 At. Sauerstoff frei, während bei Annahme der oben aufgestellten Formel des Anhydrids 9 At. Sauerstoff abgeschieden werden müssten:



Durch das eingehendere Studium des beschriebenen Natriumsalzes wird zweifellos die noch offene Frage nach der Zusammensetzung der Ueberchromsäure ihrer endgültigen Lösung zugeführt werden.

Stuttgart, Mai 1893.

Oxydation und Derivate der Erucasäure;

von

M. Fileti.

(Vorläufige Mittheilung.)

Herr von Grosmann hat die Haussknecht'schen Versuche über die Oxydation der Behenolsäure mit Salpetersäure wiederholt, und die Ergebnisse in dem 5. Hefte der Berichte veröffentlicht. Er berichtigt die theilweise unrichtigen Schlüsse, zu welchen Hr. Haussknecht kommt, und stellt fest, dass bei der Reaction Brassylsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2$, Arachinsäure, Dioxy-

¹⁾ Dies. Journ. [?] 81, 402.

²⁾ Z. f. angewandte Chemie, 1891, 135 u. 332.

³⁾ Das. S. 392.

behenolsäure (Behenoxyssäure), Nonylsäure neben kleinen Mengen Nitrosononylsäure entstehen. Der Verfasser schliesst, dass in der Dioxybehenolsäure die beiden Sauerstoffatome, welche die zwei Carbonylgruppen bilden $-\text{CO}-\text{CO}-$, mit dem 13. und 14. Kohlenstoffatome, vom Carboxyl ausgehend, verbunden sind; bemerkt aber hinsichtlich der Entstehung der Arachinsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure und dem Schmelzen mit Kalihydrat, dass die Behenolsäure die dreifache Bindung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatome enthalten solle.

Seit Ende des Jahres 1892 habe ich mit meinem Schüler, Hrn. G. Ponzio, die Untersuchung über die Einwirkung der Salpetersäure auf Behenolsäure unternommen; nach wenigen Versuchen zogen wir vor, mit der Erucasäure zu arbeiten, da diese Säure in grösseren Mengen als die erste zu haben ist, und weil es uns schien (was gegenwärtig nicht mehr gilt), dass die Oxydationsprodukte dieselben waren. Die Veröffentlichung von Grossmann's nöthigt uns, jetzt eine kurz gefasste Darlegung unserer Ergebnisse mitzutheilen, indem wir uns vorbehalten, die Einzelheiten der Untersuchung bald zu veröffentlichen.

Wenn man Erucasäure, auf 70° erwärmt, mit Salpetersäure (1,48 spec. Gew.) behandelt, so geht die Oxydation nicht zu stark vor sich; es entsteht Nonylsäure, deren Calciumsalz nicht wasserfrei, sondern mit einem Mol. Wasser krystallisiert. Es entsteht ferner eine sehr kleine Menge einer stickstoffhaltigen Verbindung, welche jedoch nicht Nitrosononylsäure ist, sondern die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4$ hat. Diese Säure wie auch ihr Kaliumsalz erhielten wir ganz rein, und wir sind jetzt bemüht, dieselbe in grösseren Mengen zu gewinnen, da wir sie ausführlicher zu studiren gedenken.

Bei der Oxydation der Erucasäure bildet sich noch Brassylsäure, deren Reinigung nach vielen Versuchen dadurch gelungen ist, dass wir das Rohprodukt, dem stickstoffhaltige Verbindungen beigemischt sind, der Reduction unterwarfen; das Produkt wurde mit Thierkohle entfärbt, in seinen Methyläther übergeführt, und letzterer krystallisiert. Der Aether schmilzt bei 36° und siedet bei $326^{\circ}-328^{\circ}$. Für die Säure haben wir die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_4$ gefunden; sie bildet, wenn sie ganz rein ist, prismatische Nadeln, die bei 114° schmelzen.

Neben der Brassylsäure entsteht ferner noch ein wenig Harz und eine Säure (ungefähr 6% der angewandten Erucasäure), die wir als Arachinsäure charakterisirt haben, obschon die Eigenschaften ihrer Amide nicht mit den von Scheuen und Gössmann angegebenen, übereinstimmen. Es ist aber zu überlegen, dass diese Arachinsäure nicht vollständig bei der Reaction entsteht, da die von uns angewendete Erucasäure ungefähr 1% davon enthielt, wovon wir uns durch geeignete Versuche überzeugt haben.

Unseren Versuchen gemäss halten wir für wahrscheinlich, dass in der Erucasäure sich die doppelte Bindung zwischen dem dreizehnten und vierzehnten Kohlenstoffatome, vom Carboxyl ausgehend, findet; wir werden sobald als möglich darauf zurückkommen.

Die Versuche, welche A. Saytzeff und Andere in dem Kasan'schen Laboratorium angestellt haben, deren Referate in Nr. 14 des Chemischen Central-Blattes enthalten sind, und die vor Kurzem von den Herren Holt und Baruch mitgetheilten Angaben über die Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Behenol-säure veranlassen mich, mitzutheilen, dass ich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Monochlor- und Monobrombrassidinsäure eine bei 83° schmelzende Oxybehensäure erhalten habe, welche wahrscheinlich die Gruppe —CH—CH— enthält.

$$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$

Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhaltene Methylester schmilzt bei 57°—58°.

Ich behalte mir vor, das Studium dieser Verbindungen und die Einwirkung von Schwefelsäure auf die der Chlorbrassidinsäure analogen Körper weiter fortzusetzen, um zu sehen, ob die Reaction von allgemeiner Anwendbarkeit ist.

Turin, Universitätslaboratorium, im Mai 1893.

Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom;

von

W. Vaubel.

I.

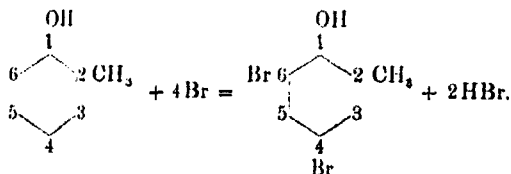
Bekanntlich verhalten sich die Benzolderivate in Betreff der Bromaufnahme sehr verschieden, je nach der Art der vorhandenen Gruppen und der Stellung dieser zu einander. Auch kommt es sehr darauf an, in welcher Weise das Brom zur Einwirkung kommt. Hier interessiren uns besonders diejenigen Fälle, bei welchen die Bromirung eine erschöpfende ist, ohne dass jedoch andere am Benzolkerne vorhandene Substituenten durch das Brom verdrängt werden.

In allen folgenden Versuchen wurde das Brom in statu nascendi einwirken lassen. Dasselbe wurde erhalten durch Verwendung von Bromwasserstoffsäure und Bromsäure, und zwar wurden die Versuche in der Weise ausgeführt, dass zu einer wenn möglich wässrigen Lösung des betreffenden Körpers Schwefelsäure und Bromkalium in genügender Menge zugesetzt wurden. Zu dieser Mischung wurde soviel einer Lösung von Kaliumbromat von bestimmtem Gehalte zugefügt, bis eine bleibende Bromreaction eintrat. Aus der verbrauchten Kaliumbromatlösung wurde die Menge des von dem betreffenden Benzolderivat aufgenommenen Broms berechnet.

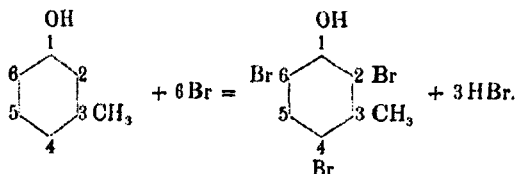
A. Phenole.

Wie bekannt, nimmt Phenol bei der Bromirung drei Atome Brom auf, welche in Ortho- und Parastellung zur Hydroxylgruppe treten. Es war nun von Interesse zu erfahren, wie sich die Kresole, sowie die Dioxybenzole in diesem Falle verhalten würden.

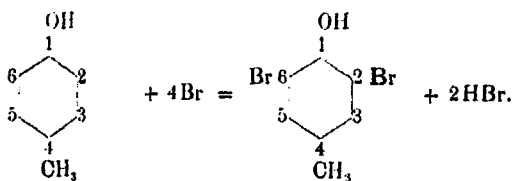
Die Untersuchung des Orthokresols ergab, dass dieses unter obigen Bedingungen im Stande ist, zwei Atome Brom aufzunehmen.



Metakresol dagegen nimmt, da ja die Ortho- und Parastellungen unbesetzt sind, drei Atome Brom auf.



Parakresol¹⁾ nimmt, wie die Orthoverbindung, zwei Atome Brom auf, da die Orthostellungen unbesetzt sind.



Entsprechend dem Einflusse der Hydroxylgruppe auf das Brom zeigen die Dioxybenzole ein Verhalten, das von dem der Kresole durchaus verschieden ist. Hier nehmen die Ortho- und Paraverbindungen, also Brenzkatechin und Hydrochinon, unter oben erwähnten Bedingungen kein Brom auf. Vielmehr werden beide oxydirt, wobei Hydrochinon sich in Chinon verwandelt.

Das Resorcin dagegen nimmt drei Atome Brom auf, was ja auch den Erwartungen entspricht, da die Ortho- und Parastellungen zu beiden Hydroxylgruppen nur an Wasserstoff gebunden sind.

B. Amidoderivate.

Das Anilin nimmt, wie das Phenol, drei Atome Brom auf, und zwar wie dieses in Ortho- und Parastellung.

¹⁾ Chem. Ztg. 1893, Nr. 15, 245.

Die Toluidine zeigen ein den Kresolen entsprechendes Verhalten, was für Ortho- und Paratoluidin von Reinhardt¹⁾ nachgewiesen wurde, während das Metatoluidin drei Atome Brom aufzunehmen vermag.

Die Diamine verhalten sich ähnlich wie die Dioxybenzole, was wenigstens für das Meta- und Paraphenyldiamin nachgewiesen wurde. Ersteres nimmt drei Atome Brom auf, während letzteres ein Oxydationsprodukt bildet, welches wahrscheinlich aus Anilinschwarz besteht, wobei Hydroxylamin abgespalten wird. Mit der näheren Untersuchung dieses Vorgangs bin ich noch beschäftigt.

C. Amidobenzolsulfosäuren.

Da die Amidogruppe und die Sulfogruppe eine verschieden orientirende Wirkung auf das Brom ausüben, indem die Amidogruppe es in die Ortho- und Parastellung zu versetzen bestrebt ist, die Sulfogruppe dagegen in die Metastellung (wie das Verhalten von Anilin und Benzolsulfonsäure zeigen), so waren hier allerlei Complicationen zu erwarten. Jedoch erwies sich der Einfluss der Amidogruppe dem der Sulfogruppe überlegen, wie dies auch schon früher von anderen Forschern beobachtet worden ist. Von der hier besonders in Frage kommenden Metamidobenzolsulfonsäure wurden drei Atome Brom aufgenommen, und zwar die ersten beiden rasch, das letzte aber langsamer.

Die Sulfanilsäure²⁾ nimmt unter oben erwähnten Umständen zwei Atome Brom auf, welche sich in Stellung 2 und 6 begeben. Aehnlich wird sich die Orthoamidobenzolsulfonsäure verhalten.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen:

Die Gruppen OH und NH₂ begünstigen den Eintritt von Brom in die Ortho- und Parastellung. Stehen zwei derartige Gruppen in Metastellung zu einander, so wirken sie beide vereint zu Gunsten der Bromaufnahme in diese Stellungen, sie verhindern dieselbe aber, wenn sie sich in Ortho- und Para-

¹⁾ Reinhardt, Chem. Ztg. 1893, Nr. 24, 418.

²⁾ Heinichen, Ann. Chem. 1889, 253, 267.

78 Decev: Zur Kenntniss der Oxalylverbindungen.

stellung zu einander befinden. Sie wirken also schützend auf die zu ihnen in Metastellung befindlichen Kohlenstoffatome.

Diese Erscheinung veranlasst mich, auf die früher von mir gegebene Benzolconfiguration¹⁾ hinzuweisen.

Wie schon in der betreffenden Abhandlung erwähnt wurde, zeigt diese Configuration uns, warum unter gewissen Umständen nur Ortho- und Parasubstitutionsprodukte des Benzols gebildet werden und in anderen Fällen nur Metaderivate. Sie giebt uns auch Aufschluss über die hier angeführten Beobachtungen, da der Einfluss der in Metastellung befindlichen Kohlenstoffatome, resp. der an diese gebundenen Substituenten auf einander ein ziemlich bedeutender sein muss, falls diese Configuration annähernd der Wirklichkeit entspricht.

In einer folgenden Abhandlung hoffe ich auf diese Beobachtungen zurückkommen zu können.

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.

II. Zur Kenntniss der Oxalylverbindungen;

von

Th. Decev.

In der Absicht, Abkömmlinge des Phenylhydrazid-Oxalesters darzustellen und daraus Condensationsprodukte zu gewinnen, wurden die Versuche unternommen, über welche ich in Kürze berichten will, deren ausführliche Mittheilung mir vorbehalten.

Durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf den bekannten Phenylhydrazid-Oxalester:

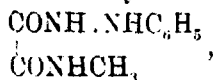
$$\begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$$

wurden folgende Körper gewonnen:

¹⁾ Dies. Journ. 2] 44, 137.

Oxaminsäurephenylhydrazid: $\begin{array}{c} \text{CONH.NHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CONH}_2 \end{array}$, bildet

seideglänzende Blättchen von 233° Schmelzp. Das Methyl-derivat, mit alkoholischem Methylamin gewonnen:

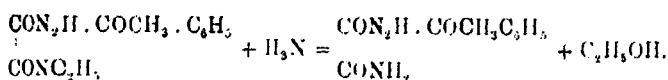


krystallisirt in dünnen, silberglänzenden Prismen von 186°

Schmelzp., das Phenylderivat: $\begin{array}{c} \text{CONH.NHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{array}$, welches sich

erst durch Erhitzen des Phenylhydrazid-Oxalesters mit Anilin auf 125° bildet, wird in kleinen, bei 235° schmelzenden Prismen erhalten.

Das Oxaminsäurephenylhydrazid liefert mit Acetanhydrid ein bei 224° schmelzendes Mono-Acetylderivat. Die gleiche Verbindung entsteht durch folgeweise Einwirkung von Acetanhydrid auf Phenylhydrazid-Oxalester und von Ammoniak auf das ölige Acetyl-Produkt:



Aus anderen Versuchen ist es wahrscheinlich, dass dieser Acetylverbindung die in der Gleichung angenommene Consti-

tution: $\begin{array}{c} \text{CONH.N}(\text{COCH}_3).C_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CONH}_2 \end{array}$ zukommt.

Durch Entziehung von Wasser daraus ein Condensations-
produkt: $\begin{array}{c} \text{CO.NH.N.C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO.N} \quad | \\ \quad \quad \text{C.CH}_3 \end{array}$ zu gewinnen, gelang auf keine Weise.

Durch Einwirkung von Harnstoff, sowie Thioharnstoff auf den Phenylhydrazidoxalester bei 140°—150° entstehen die Phenylhydrazide der Oxalur-, resp. Thiooxalursäure; ersteres bildet kleine, gegen 223° schmelzende Prismen, das Thio-

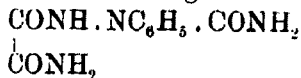
derivat: $\begin{array}{c} \text{CO.N}_2\text{H}_2.C_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CONH.CS.NH}_2 \end{array}$ farblose, bei 175° schmelzende Nadelchen.

Chlorkohlensäureester wirkt auf Phenylhydrazidoxalester leicht ein; das ölige Produkt liefert mit Ammoniak zunächst

80 Claus: Doch noch einmal Hantzsch.

das Amid: $\text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, haarfeine Krystalle
 CONH_2

von 236° Schmelzp.; erst bei 170° wird das zweite Aethoxyl
durch Amid ersetzt unter Bildung des Körpers:



der in Blättchen krystallisirt, die oberhalb 300° schmelzen.

Schliesslich sei erwähnt, dass bei der Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Oxamethan ausser dem schon von Salomon auf diesem Wege dargestellten Aethoxalyloxaminsäureester der von Weddige beschriebene sog. P-Cyankohlensäureester entsteht, dessen Bildung auf die wasserentziehende, resp. polymerisirende Wirkung des Aethoxalylchlorids und des Chlorwasserstoffs zurückzuführen ist.

Leipzig, im April 1893.

Doch noch einmal Hantzsch;

von

Ad. Claus.

Als ich am Schlusse meiner letzten Abhandlung¹⁾: „Die Isomerie asymmetrischer Hydrazone“, meiner Befriedigung darüber Ausdruck gab:

„dass die Gefahr, welche die Hantzsch'sche Theorie vermöge ihrer verlockenden Form zeitweise der gesunden Entwicklung unserer Wissenschaft bringen konnte, gegenwärtig abgewendet sein dürfte und dass es also nicht mehr nöthig wäre, den Bestrebungen dieser Theorie in der gleichen Weise, wie bisher, entgegenzutreten!“

da konnte ich wohl nicht erwarten, für die Richtigkeit dieses meines Urtheils eine so prompte Bestätigung und einen so überzeugenden Beleg zu erhalten, wie Beides von Hantzsch

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 267.

selbst durch seine neueste Kundgebung in der That geliefert worden ist.

Diesem Eindruck wird sich auch der Fernerstehende, selbst wenn er mit den Einzelheiten der ganzen Angelegenheit durchaus unbekannt ist, nicht entziehen können, sobald er von dem Inhalt der letzten unter dem Titel: „Notiz über die Chlorhydrate stereoisomerer Aldoxime“ erschienenen¹⁾ Publication Hantzsch's Kenntniss nimmt. — Ueber den ersten Theil dieser Notiz, d. h. soweit sich dieselbe mit den genannten Chlorhydraten wirklich beschäftigt, wird man auch mit dem besten Willen bei objectiver Beurtheilung sich der Vermuthung nicht entziehen können, dass die ganze Heranziehung dieses Gegenstandes hier nur den Zweck haben kann, einen Titel, der nach einem sachlichen Thema klingt, zu gewinnen. Als experimentelles Material, das dazu dienen soll, vermöge seiner Bedeutung die Berechtigung zu allgemeineren kritischen Betrachtungen zu verleihen und die Unterlage für die Beurtheilung anderer Ansichten abzugeben, wird man sich nicht leicht etwas Dürftigeres denken können — und ich komme nicht über den Eindruck hinweg, dass sich Hantzsch unter dem Druck einer mächtigen Verlegenheit befunden haben muss, um sich zu dieser Einleitung seiner so lange hinausgeschobenen Antwort auf meine wissenschaftlichen Ausführungen entschliessen zu können. — Freilich, wenn man dann erst den Theil dieser Notiz, welcher die eigentliche Entgegnung gegen mich, oder richtiger bezeichnet, eine Art von Entschuldigung für Hantzsch zu bilden bestimmt ist, näher auf seinen wirklichen Inhalt ansieht, — dann zeigt sich, dass hier nicht einmal mehr ein Versuch gemacht ist, auch nur den Schein einer sachlichen Behandlung zu retten, sondern dass die ganze Entgegnung Hantzsch's auf nichts weiter hinausläuft, als auf eine Zusammenstellung von unbewiesenen Behauptungen und ungerechtfertigten persönlichen Aeusserungen, wie sie zur Charakterisirung ihres Verfassers kaum bezeichnender ausgedacht werden könnten.

Dieser Charakterisirung meinerseits noch ein Wort hinzuzufügen, müsste überflüssig erscheinen, und ich würde überhaupt wohl auf jeden weiteren Commentar zu dieser Notiz

¹⁾ Ber. 26, 929.

verzichtet haben, wenn sich ihr Verfasser damit begnügt hätte, seine persönlichen Invectiven allein an mir zu erproben, und sich nicht hätte verleiten lassen, in seinen Angriff auch das »Journal für praktische Chemie« hineinzuziehen. — Wird nun freilich auch der Redacteur dieses Journals den halbversteckten Angriff gegen seine Person, wie ich vermuthe, wohl kaum einer Beachtung würdigen¹⁾, so halte ich es andererseits im Interesse unserer deutschen chemischen Journalliteratur — oder präciser gesagt, im Interesse derjenigen, welche für die Publication ihrer Arbeiten auf dieselbe angewiesen sind — gerade unter den gegenwärtigen, diese Literatur beherrschenden Verhältnissen für durchaus geboten, diesen Versuch zur Verdächtigung des »Journal für praktische Chemie« nicht ungezügelt hingehen zu lassen, sondern denselben durch Darlegung des wahren Sachverhaltes²⁾ energisch zurückzuweisen.

Zunächst heisst es in den Ber. 26 auf Seite 931:

... . *die bekannten polemischen Elaborate des Herrn Claus, welche im »Journal für praktische Chemie« periodisch wiederkehren und dessen Seitenzahl nicht unerheblich vermehren.* —

¹⁾ Anmerkung der Red. — Ich bestätige gern die Richtigkeit obiger Annahme, dass ich nämlich darauf verzichten werde, in dieser Sache mich eingehend zu äussern. Ich darf mich um so eher dieser unlieb-samen Aufgabe entziehen, als Hr. Prof. Ad. Claus die wirksame Abwehr der „halbversteckten Angriffe“ selbst zu übernehmen gewünscht hat. Dass mit meiner Zustimmung ein Fachgenosse „persönliche Verunglimpfungen“ im Journal erfahren sollte und könnte, wird Hr. Hantzsch selbst nach sorgsamer Prüfung für ausgeschlossen halten.

E. von Meyer.

²⁾ Jedoch auch hierbei werde ich es vermeiden, die Angriffe Hantzsch's, soweit sie gegen mich allein gerichtet sind, irgend wie zu beachten. Denn zuerst müsste Hantzsch durch eine sachliche Erwiderung auf meine zahlreichen sachlichen Einwendungen gezeigt haben, dass er überhaupt etwas Sachliches erwidern kann, bevor eine wissenschaftliche Discussion möglich ist. — Natürlich ist es nicht thunlich, auch nur für einen Theil der von mir gemachten sachlichen Einwurfe, die alle unbeantwortet geblieben sind, hier im Einzelnen die Citate anzuführen. Um aber Hantzsch die Möglichkeit zu nehmen, sich wieder hinter allgemeine Redensarten zurückzuziehen, verweise ich ihn direct auf meine beiden letzten Abhandlungen: Dies. Journ. [2] 46, 546 u. 47, 267, — welche sich mit seinen neueren Experimentalarbeiten und deren Ergebnissen speciell beschäftigen, auf die von ihm aber auch noch mit keinem Wort eine Erwiderung erfolgt ist.

Wenn dieser Satz, soweit er das »Journal für praktische Chemie« betrifft, überhaupt einen Sinn haben soll, dann kann er offenbar nur darauf berechnet sein, durch die geradezu raffiniert gewählte Ausdrucksweise den der Verhältnisse nicht kundigen Leser glauben zu machen, dass in dem »Journal für praktische Chemie« von Zeit zu Zeit gewisse Aufsätze von mir „wiederkehrten“, um die Seitenzahl dieses Journals zu vermehren! Wer freilich mit dem wahren Thatbestand vertraut ist, der weiss, dass ich im Laufe der letzten zwei Jahre eine ganze Reihe theoretischer Abhandlungen, von Zeit zu Zeit auch gegen die sogenannte Hantzsch'sche Theorie im »Journal für praktische Chemie« veröffentlicht habe, dass jedoch, wenn man dem Erscheinen derselben eine gewisse Periodicität zuerkennen will, diese in Wirklichkeit mehr durch die literarische Produktion Hantzsch's bedingt, als von meinem, oder des Journals Belieben abhängig gewesen ist, insofern diese Publicationen im Journal thatsächlich meist erfolgten, wenn vorhergehende Ausführungen Hantzsch's eine Correctur durch dieselben nöthig machten. Wer also den wahren Sachverhalt kennt, der wird — vorausgesetzt, dass er nicht die oben ausgesprochene Ansicht theilt — gar nicht verstehen können, was dieses unmotivirte Hineinziehen des »Journals für praktische Chemie« in die Polemik eigentlich soll, — der wird die Bemerkung über das periodische Wiederkehren der . . . Elaborate im »Journal für praktische Chemie« für ebenso unberechtigt halten, wie die Bemerkung über die Vermehrung der Seitenzahl durch diese Elaborate. Oder sollte es wirklich Jemand glauben, dass die Arbeiten Hantzsch's die Seitenzahl derjenigen Journale, in denen sie zum Abdruck kommen, nicht vermehrten?

In der „Notiz über die Chlorhydrate isomerer Aldoxime“ heisst es dann Ber. 26 auf Seite 932 wörtlich weiter:

„Von den zahlreichen persönlichen Verunglimpfungen, wie sie ebenfalls nur in »Journal für praktische Chemie« zu finden sind, kann natürlich keine Notiz genommen werden.“

Hier ist also dem »Journal für praktische Chemie« vorgeworfen, gegen Hantzsch „persönliche Verunglimpfungen“ veröffentlicht zu haben, ohne dass jedoch durch

Angabe eines einzigen Beispielles, oder auch nur durch Andeuten eines bestimmten Falles eine sachliche Grundlage zur Beurtheilung der Wahrhaftigkeit dieses Vorwurfs geboten wäre.

Da zweifellos die gegen das Journal gerichtete Anklage nur meine Aufsätze im Auge haben kann, ich aber niemals an die Absicht, die mir übrigens ganz unbekannte Person Hantzsch zu verunglimpfen, gedacht habe und daher, falls sich eine solche Verunglimpfung Hantzsch's in einer meiner Schriften vorfinden sollte, ohne Weiteres zu jeder Genugthuung, eventuell auch zum Widerruf mich für verpflichtet halten und bereit sein würde, — so wird man es verstehen, dass ich die Mühe nicht gescheut habe, alle meine polemischen Aufsätze, welche im Journal publicirt sind, noch einmal speciell und im einzelnen daraufhin durchzusehen, ob sich aus ihnen wirklich auch nur in einem einzigen Fall die Berechtigung zu dem gegen das Journal erhobenen Vorwurf herleiten lasse. —

Wie erwartet, ist der Erfolg dieser meiner Bemühung ein durchaus negativer gewesen, — das heisst, ich habe mich dabei noch einmal auf das bestimmteste überzeugt, dass sich in meiner ganzen Polemik gegen Hantzsch und seine Theorie auch nicht ein einziger Vorwurf, nicht ein einziger Angriff vorfindet, der nicht sachlich sowohl durch gewissenhaft und präcis angeführte Citate, wie durch ausführliche Darlegung des Thatbestandes begründet wäre. Dass die dabei von mir geübte Kritik meist nicht zart ausfallen konnte, dass sie namentlich gewissen polemischen Versuchen und Behauptungen Hantzsch's gegenüber nicht nur streng, sondern scharf und sogar hart ausgefallen ist, das gebe ich im vollsten Umfang zu und ich verstehe es auch recht wohl, dass Hantzsch nicht gern an diese Discussionen erinnert wird und dass er es lieber vermeidet, von dem, was ich ihm in denselben sagen musste, „Notiz zu nehmen.“ — Wenn Hantzsch aber versucht, diese Kritiken jetzt als „persönliche Verunglimpfungen“, d. h. als ungerechtfertigten, auf die fälschliche Verkleinerung seiner Person berechneten Tadel auszugeben, dann ist es klar, dass er noch aus einem anderen Grund sich wohl hütet, an die sachliche Besprechung irgend einer dieser Kritiken auch nur zu rühren.

Wie gesagt, ein Versuch, irgend einen speciellen Fall solcher „persönlichen Verunglimpfung“ klarzustellen, findet sich in der Notiz Hantzsch's nicht — und unter der Voraussetzung, dass wir es hier überhaupt nicht wieder nur mit einer leeren allgemeinen Redensart zu thun haben, sondern dass Hantzsch wirklich bestimmte Auseinandersetzungen im Auge hat, in denen er eine „Verunglimpfung“ seiner Person finden zu müssen glaubt, wäre in der That nichts leichter, als in jedem einzelnen Fall mit Bestimmtheit nachzuweisen, dass von einer „Verunglimpfung“ im gewöhnlichen Sinn des Wortes, d. h. im Sinn eines ungerechtfertigten oder unbegründeten Vorwurfes absolut nicht die Rede sein kann. Wenn aber Hantzsch den Effekt dieser Erörterungen als einen gerade nicht wohlthuenden, sondern als einen recht herben persönlichen Eindruck empfindet, dann wird er doch wahrhaftig logischer Weise nicht die Kritik, die sich redlich bemüht, seine (Hantzsch's) häufig unüberlegten Behauptungen aus der wissenschaftlichen Literatur auszumerzen, und noch viel weniger das Journal, welches diese Kritik veröffentlicht, dafür verantwortlich machen können, sondern er hat die ganze Schuld lediglich und allein nur seinen unverantwortlichen Aeusserungen zuzuschreiben, durch welche er die Kritik herausgefordert hat. — Uebrigens ist dieser Versuch Hantzsch's, hier durch das geschickte Anbringen der Phrase von den „persönlichen Verunglimpfungen“ sich aus der Affaire ziehen zu wollen, im Ganzen ziemlich gleichwerthig einem anderen, schon früher¹⁾ von mir aufgedeckten Versuche Hantzsch's, bei dem er nämlich seine damalige unüberlegte Behauptung, nachdem er ihre wahre Bedeutung erst beim Lesen meiner Kritik gemerkt und dann selbst keinen gelinden Schreck darüber bekommen hatte, als

„eine ihm durch die buchstäbliche Auffassung der Worte zur Last gelegte Absurdität“

von sich abzuschütteln versuchte.

Soweit es sich um die Feststellung des wahren Sachverhalts handelt und soweit es andererseits den intellectuellen Urheber angeht, dürften die in den »Berichten« enthaltenen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 46, 46. — Ber. 25, 1699.

Ausfälle gegen das »Journal für praktische Chemie« durch die vorstehende Darlegung hinreichend als das, was sie wirklich sind, gekennzeichnet und somit zurückgewiesen sein.

Allein damit hat die Angelegenheit doch noch nicht ihre ganz vollständige Erledigung gefunden, vielmehr ist dieselbe noch von einem weiteren Gesichtspunkt aus zu betrachten, dessen Tragweite und Bedeutung entschieden nicht unterschätzt werden darf. Das betrifft den Umstand, dass die »Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft« der Aufnahme dieser Publication zugänglich gewesen sind, offenbar unter Verläugnung derjenigen Principien, welche Redaction oder Publicationscommission sonst als die Grundlage für die Geschäftsführung dieser Gesellschaft, resp. für die Herausgabe ihrer »Berichte« geltend zu machen pflegt. — Eine eingehendere Besprechung dieser Erscheinung ist meinerseits wohl zunächst nicht nöthig, denn wer mit den betreffenden Verhältnissen nur einigermaßen bekannt ist, der erkennt unzweifelhaft auf den ersten Blick, dass in der oben besprochenen Notiz Hantzsch's eine sachlich ganz inhaltslose Mittheilung publicirt ist, wie sie von den »Berichten« nicht aufgenommen wird, wenn nicht ein ganz besonderer dazu bestimmender Grund vorliegt; und in diesem Fall wird auch der für die »Berichte« eingenommenste Leser als derartigen besonderen Grund nichts anderes herausfinden können, als die gegen das »Journal für praktische Chemie« gerichtete Polemik.

Jedoch auch diese Thatsache begnüge ich mich für heute einfach zu constatiren, und ohne mich auf eine speciellere Erörterung für diesmal einzulassen, möchte ich zum Schluss nur noch eine allgemeinere Bemerkung über diese Verhältnisse anknüpfen.

Wie bekannt, ist das »Journal für praktische Chemie« wiederholt zu Gunsten verschiedener Fachgenossen eingetreten, indem es Arbeiten derselben, welchen bald unter diesem, bald unter jenem Vorwand die Aufnahme in die „Berichte“ verweigert worden war, zur Publication gebracht hat. — Die Beurtheilung der einzelnen Fälle (von denen ich einige¹⁾ der

¹⁾ Dies. Journ. [2]: Heermann, 46, 577; — Michael, 45, 580; — Willgerodt, 45, 145; — Elbs, 43, 39; — Kehrman, 42, 134 u. a. m.

neueren, die sich durch besondere Bemerkungen der Verfasser als solche zu erkennen geben, unten citirt habe), namentlich die Kritik der einzelnen Arbeiten in Betreff ihres wissenschaftlichen Werthes (eventuell im Vergleich zu anderen, anstandslos in den »Berichten« zum Abdruck gebrachten Publicationen) mag jedem Leser überlassen bleiben. Sicher ist, dass manchen dieser Arbeiten aus anderen als wissenschaftlichen und sachlichen Gründen die Schwierigkeiten bereitet worden sind. Und in viel weiteren, als nur in den direct betroffenen Kreisen weiss man heute sehr genau, von welcher Wichtigkeit und Bedeutung für die gleichmässige und gesunde Entwicklung unserer Wissenschaft der Standpunkt der ausgleichenden Unparteilichkeit ist, welchen das »Journal für praktische Chemie« gegenüber den einseitigen, in den »Berichten« dominirenden Strebungen eingenommen hat und noch vertritt. —

Will aber Jemand wissen, mit welchem Erfolg das »Journal« seiner Aufgabe gerecht geworden ist, — dann braucht er nur in den »Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft« in der neuesten Notiz Hantzsch's die gegen das »Journal« versuchten Anschuldigungen anzusehen: Ein drastischerer, aber zugleich auch überzeugenderer Beweis, wie diese so unüberlegt zur Schau getragene Abneigung ihn für die erfolgreiche Thätigkeit des »Journal« liefert, wird sich kaum finden lassen!

Und dieses ist die lehrreiche Seite, welche der Notiz Hantzsch's abzugewinnen mir gelungen ist.

Freiburg i. B., Mai 1893.

Ueber Doppelhalogenverbindungen des Goldes.

Eine Replik:

von

E. Petersen.

In diesem Journal [2] 47, 307 und weiter in der Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 421 haben neulich die Herren G. Krüss und F. W. Schmidt die Beweise, die von mir¹⁾ für die Existenz der von J. Thomsen²⁾ zuerst untersuchten Verbindungen: Au_2Cl_4 und Au_2Br_4 vorgebracht sind, durch einige Betrachtungen abzuschwächen versucht, die aber, wie es mir scheint, den Kern der Sache nicht treffen. Die in Rede stehenden Hauptfragen sind folgende:

1. Sind die Verbindungen Au_2Cl_4 und Au_2Br_4 existenzfähig? und

2. Bilden sie sich als Hauptprodukte bei der Einwirkung von Cl oder Br auf feinvertheiltes Gold, d. h. sind sie bei diesen Processen die normal entstehenden Reactionsprodukte?

Dagegen hat die Beantwortung der Frage, ob die Einwirkung von Cl oder Br auf Gold nach Umständen weiter gehen kann als zur Aufnahme von 2 At. Halogen auf 1 At. Gold, für die Hauptsache keine entscheidende Bedeutung. Wie das Schwefeldioxyd das normale Verbrennungsprodukt des Schwefels ist, ungeachtet, dass die Oxydation sehr leicht weiter geführt werden kann, ist auch das Au_2Cl_4 , so zu sagen das normale „Verbrennungsprodukt“ des Goldes im Chlorstrom, wiewohl sich nebenbei kleinere oder grössere Mengen des Trichlorids zu bilden vermögen. Dass kleine Mengen von Trichlorid sich immer bilden, ist von Thomsen schon in seiner ersten Mittheilung angegeben; später³⁾ machte er darauf aufmerksam, dass die Chlorirung durch Zufuhr äusserer Wärme zur Bildung grösserer Mengen des Trichlorids Veranlassung geben kann, indem dadurch das schon gebildete Doppelchlorid zersetzt wird. Es stimmt dieses genau mit den von Krüss

¹⁾ Dies. Journ. [2] 46, 328.

²⁾ Das. 13, 337; — Therm. Unters. 3, 338.

³⁾ Dies. Journ. [2] 37, 105.

und Schmidt wie mit den von mir ausgeführten Versuchen überein. Speciell fand ich¹⁾ durch anfängliches Erwärmen etwas höhere, in einem Falle, wo, wie ausdrücklich hervorgehoben, ziemlich stark erwärmt wurde, beträchtlich höhere Zahlen, als dem Au_2Cl_3 entspricht (29,07% Cl statt 26,45%), dagegen in zwei Versuchen, wo gar keine äussere Wärme zugeführt wurde, sehr nahe mit der Theorie übereinstimmende Zahlen (25,70% und 26,32%). Wiewohl nun dies für die Existenz einer Verbindung Au_2Cl_3 spricht und gleiche Resultate auch anfangs Thomsen Veranlassung zur Annahme der Verbindung gaben, ist es doch kein Beweis dafür²⁾ und ist von mir auch als ein solcher gar nicht erwähnt. Wenn daher die Hrn. Krüss und Schmidt³⁾ mit Rücksicht auf meine Analysen des Chlorreactionsproductes sagen: „Um die Existenz einer neuen Verbindung zu erweisen, darf man sich nicht auf derartige Analysenresultate stützen; auch liessen sich aus den einzelnen Analysen Peterson's noch andere, complicirtere Formeln für complexe Goldhalogenverbindungen ableiten.“ — so muss ich den ersten Satz zurückweisen. Im Gegentheil, ich habe — wie man sich beim Nachlesen meiner Abhandlung leicht überzeugen kann — nach Mittheilung jener Analysen drei Möglichkeiten aufgestellt, die ich für gleich berechnete hielt, um nachher durch anderweitige Untersuchungen zu entscheiden, welche von diesen stattfindet.

Ich glaube nun für das Chlorprodukt erwiesen zu haben, dass es weder ausschliesslich eine Mischung von Gold mit Trichlorid, noch eine Mischung von Monochlorid und Trichlorid sein kann, beides durch kalorimetrische Bestimmungen, das erstere zugleich durch Extrahirung des Trichlorids mit abgekühltem, wasserfreiem Alkohol. Gegen die thermochemische Beweismethode, die auch für die Bromverbindung in Anwendung gebracht ist, ist kein Einwurf vorgebracht worden. Was die Extrahirungsversuche betrifft, so betonen Krüss und Schmidt, dass in dem ersten meiner vier Versuche noch etwas Trichlorid im Reste zurückgeblieben ist — was ich selbst

¹⁾ A. a. O. S. 329.

²⁾ Noch weniger ist wohl das Weitergehen des Chlorirens ein Beweis für die Nichtexistenz der Verbindung.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 423.

bemerkt habe. Die Beweiskraft der Versuche wird aber dadurch nicht vermindert. Nimmt man an, dass das ursprüngliche Produkt nur aus Gold und Trichlorid bestanden hätte, was eben die Versuche entscheiden sollten — so wäre in den beiden ersten Versuchen, wo 200—300 Ccm. Alkohol auf ca. 3 Grm. Trichlorid 10—15 Mal eingewirkt hätten, noch etwa ein Viertel der gesammten Trichloridmenge ungelöst geblieben, berechnet nach dem gefundenen Verhältniss zwischen dem gelösten und dem ungelösten Golde, und im vierten Versuche, in welchem über 1 Lit. Alkohol mehr als 50 Mal auf ca. 4 Grm. Trichlorid hätte einwirken müssen, wäre etwa ein Siebentel noch ungelöst geblieben. Es ist nun nicht einzusehen, warum das freie Trichlorid so schwierig in Lösung zu bringen sein sollte; aussordem lässt sich beim Extrahiren deutlich genug erkennen, dass bei hinlänglich feiner Vertheilung des Produktes die bei weitem grösste Menge des Chlorids in den ersten Auswaschungen extrahirt wird, so dass später nur ganz kleine Mengen — wie ich annehme, von einer Zersetzung des Aurochlorids herrührend — in die Waschflüssigkeit übergehen. Man wird also die gemachte Annahme verwerfen müssen: das Produkt kann nicht bloß aus Gold und Trichlorid bestehen. Da auch die Möglichkeit einer Mischung von AuCl und AuCl_3 ausgeschlossen ist, so bleibt nur die dritte Möglichkeit, der auch sowohl die Gewichtszunahme beim Chloriren ohne Zufuhr äusserer Wärme als die Ergebnisse der Extrahirungsversuche entsprechen: die Annahme einer Verbindung der beiden Chloride, $\text{AuCl} \cdot \text{AuCl}_3$, welche als Hauptprodukt nebst kleinen Mengen von Trichlorid beim Chloriren entsteht. Zwar ist von Krüss und Schmidt, wie oben mitgetheilt, ein vierter Ausweg angedeutet worden: die Annahme anderer, complicirterer Formeln für complexe Goldhalogenverbindungen; mit dieser an sich wohl nicht sehr wahrscheinlichen Annahme ist aber vorläufig ganz unmöglich etwas bestimmtes über die Beschaffenheit des Produktes zu schliessen.

Für die Bromverbindung versagt die Extrahirungsprobe; aber die kalorimetrischen Messungen zeigen deutlich, dass das von mir untersuchte Produkt weder die Mischung: $\text{Au} + 2\text{AuBr}_3$, noch $\text{AuBr} + \text{AuBr}_3$ sein kann. Von Thomsen und später von mir ist gefunden, dass die Aufnahme von Brom sehr nahe

mit 2 At. Br auf 1 At. Au aufhört. Dem stehen die nun wiederholten Versuche von Krüss und Schmidt gegenüber, welche die Bromirung fast bis zu 3 At. Br getrieben haben. Demnach ist die Verbindung Au_2Br_3 weniger sicher festgestellt als Au_2Cl_3 , obwohl sie der Analogie nach sehr wahrscheinlich ist. Die Erklärung der Nichtübereinstimmung in den Beobachtungen über die Grenze des Bromirens kann nicht darin gesucht werden, dass ich in einem Versuche schliesslich das Produkt auf dem Wasserbade erhitzt habe, denn die zwei anderen Versuche, die das nämliche Resultat gaben, wurden bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Auch ist es auffallend, dass in dem jüngst gemachten Versuche von Krüss und Schmidt schon durch einmalige Bromirung beträchtlich mehr Brom als 2 At. aufgenommen wurde, während ich in drei Versuchen bei der ersten Behandlung immer etwas zu wenig fand. Ich habe die Versuche nicht wiederholt, weil ich ihnen keine entscheidende Bedeutung für die Hauptfrage beilegen kann.

Ich glaube also annehmen zu dürfen, dass nachgewiesen ist — für die Chlorverbindung theilweise auch auf analytisch-chemischem Wege — dass die Produkte der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Gold (für Brom, wenn sie, wie bei meinen Versuchen, bei der Aufnahme von 2 At. Brom stehen geblieben ist) weder ausschliesslich aus Gold und Trihaloidverbindung, noch aus Mischungen von Mono- und Trihaloidverbindungen bestehen können. Man muss daher auf das Vorhandensein von Auro-Aurihaloidverbindungen schliessen, und zwar für die Chlorverbindung, sowohl nach der Analyse des ohne Zufuhr äusserer Wärme entstandenen Produktes wie nach den Extrahirungsversuchen, höchst wahrscheinlich auf die Zusammensetzung $AuCl.AuCl_3$.

Gegen diese Folgerung scheinen mir auch die letzten Publicationen der Herren Krüss und Schmidt nichts wesentliches gebracht zu haben.

Kopenhagen, Mai 1893.

Ueber Derivate des o-Amidobenzamids;

von

H. Finger.

Nach längerer Unterbrechung habe ich die vor mehreren Jahren¹⁾ von mir begonnene Untersuchung über Abkömmlinge des o-Amidobenzamids, insbesondere der Azimide vom Typus

$C_6H_5 \begin{matrix} \text{CONR} \\ | \\ \text{N} \text{---} \text{N} \end{matrix}$, wieder aufgenommen und berichte hier kurz über einige theilweise schon näher untersuchte, zum Theil noch in Arbeit befindliche Derivate der genannten Körperklasse.

o-Amidobenzäthylenamid $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix} C_6H_5$,

aus Isatosäure und wässriger Aethylendiaminlösung erhalten, bildet eine weissgraue, wasserunlösliche Masse; aus Alkohol-Amylalkohol krystallisirt es in schwach rosa gefärbten, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 245°.

Analyse.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,43	64,25 %
H	6,04	6,41 „
N	18,79	19,09 „

Der Körper zeigt Säuren gegenüber basische Eigenschaften. Behandelt man ihn in salz- oder salpetersaurer Lösung mit NO_2K , so erhält man das

Aethylenbenzazimid $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CONCH}_2\text{CH}_2\text{NCO} \\ | \\ \text{N} \text{---} \text{N} \end{matrix} C_6H_5$.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol nach dem Kochen mit Thierkohle in weissgelben, glänzenden Nadelchen, die bei 216° schmelzen.

Analyse.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60	60,06 %
H	3,75	4,17 „
N	26,25	26,63 26,51 %

Die Verbindung ist unlöslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 160° liefert sie eine chlor-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 37, 431.

haltige Säure vom Schmelzp. 138°, demnach Chlorbenzoësäure (Schmelzp. 137° Beilstein). Es erübrigt noch, das Azimid auch aus Benzazimidnatrium und Aethylenbromid darzustellen.

o-Amidobenzhydrazid $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CONHNH_2 \end{matrix}$. Es entsteht dieser

Körper beim Eintragen von Anthranilcarbonsäure in eine heisse Lösung von Hydrazinsulfat und Kalilauge. Die Reaction vollzieht sich unter starkem Schäumen und vollständiger Lösung der Säure. Sobald in der heissen Flüssigkeit ein unlöslicher Körper sich abzuschneiden beginnt, unterbricht man das Eintragen und lässt erkalten. Die ausgeschiedenen bräunlichen Krystallnadeln werden unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol oder Chloroform unkrystallisirt; aus ersterem erhält man grosse, monokline Prismen, aus letzterem kurze, glänzende Nadelchen, die beim Liegen matt werden, jedoch nicht, wie vermuthet, Krystallchloroform enthalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 121°.

Analyse.

	Berechnet :	Gefunden:
C	55,63	55,54 %
H	5,96	6,38 „
N	27,81	28,105 „

Die Substanz reducirt Silbernitrat und Fehling'sche Lösung. Durch NO_2K wird sie in saurer Lösung in einen noch nicht analysirten Körper übergeführt, der trocken beim Erhitzen schwach verpufft.

Benzaldehyd bildet unter freiwilliger Erwärmung ein aus Alkohol gut krystallisirendes Condensationsprodukt von gelber Farbe mit dem Schmelzp. 158°—159°. Mit cyansaurem Kali und salzsaurer Hydrazidlösung erhält man das noch nicht analysenrein gewonnene Harnstoffderivat, welches beim Erhitzen für sich Ammoniak abspaltet.

Ausser der genaueren Beschreibung der hier kurz erwähnten Verbindungen hoffe ich bald Mittheilungen über das o-Amidobenzthiamid, den Imidoäther und das Amidin, namentlich in Bezug auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure, veröffentlichen zu können.

Giessen, im Juni 1893. Chem. Universitätslaboratorium von Prof. Naumann.

Ueber die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylendicarbonsäuremethylester;

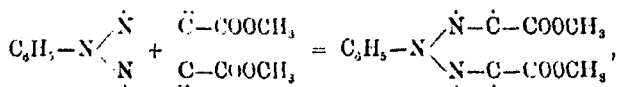
von

Arthur Michael.

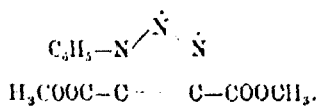
(Vorläufige Mittheilung.)

Ueberlässt man eine ätherische Lösung äquivalenter Mengen der im Titel genannten Substanzen längere Zeit der Wirkung des Sonnenlichtes, oder vortheilhafter, erhitzt man die Lösung im zugeschmolzenen Rohr etwa 8 Stunden auf 100°, so verbinden sich dieselben, und es bilden sich weisse, in Aether wenig lösliche Nadeln, die bei 126°—127° schmelzen, und die Zusammensetzung C₁₂H₁₁N₃O, haben. Durch Behandeln dieses Esters mit alkoholischem Kali gewinnt man die entsprechende Säure, die bei 149°—150° unter Gasentwicklung sich zersetzt, und aus Wasser in langen, prismatischen Nadeln krystallisirt, die dem Phtalsäureanhydrid im Aussehen ähnlich sind.

Die Addition von Diazobenzolimid zu Acetylendicarbonsäuremethylester findet wahrscheinlich in analoger Weise statt, wie die von Buchner¹⁾ untersuchte Reaction von Diazoessig- und Acetylendicarbonsäuremethylestern, wobei ein Pyrazoltricarbonsäureester entsteht. In der vorliegenden Reaction ist die Bildung von zwei metameren Triazolderivaten möglich, je nachdem die Addition durch Spaltung der sogenannten zweifachen, oder der einfachen Stickstoffbindung geschieht:



oder



¹⁾ Ber. 22, 842; Ann. Chem. 273, 252.

Im ersten Falle sollte der Methylester der von v. Pechmann¹⁾ entdeckten Phenylsotriazoldicarbonsäure sich bilden; da aber der neuen Säure ganz verschiedene Eigenschaften zukommen, es ist die Addition wohl nach dem zweiten Vorgange geschehen, und nach dieser Auffassung sind die Körper Derivate des einzigen Triazols, von denen man bisher keinen Repräsentanten aufgefunden hat.

Das Diazobenzolimid verbindet sich auch mit andern Säureestern der Acetylenreihe, sowie mit solchen der Aethylenreihe, wobei, allerdings je nach den Bedingungen, stickstoffhaltige oder stickstofffreie Körper entstehen.

Torwood Bonchurch, Juni 1893.

Herrn Stoehr zur Erwiderung;

von

M. Dennstedt.

Im letzten Hefte dieses Journals Bd. 47, S. 439 beschäftigt sich Herr Stoehr mit meiner kurzen Bemerkung über Étard's Glykolin und sein Dimethyldiazin²⁾, mir eine Reihe von Irrthümern vorwerfend. Zwar befinde ich mich mit Étard, der von Herrn Stoehr wegen „werthloser weil unrichtiger“ Analysen ebenfalls eine schlechte Censur erhält, in guter Gesellschaft; trotzdem sehe ich mich veranlasst, einige Worte zu erwidern, da die Bemerkungen Stoehr's jedem Unbefangenen den Eindruck machen müssen, als wäre ich in einer vollkommen zu Ende geführten Untersuchung zu falschen Resultaten gelangt, während ich vielmehr die begonnene Arbeit im Interesse Stoehr's unterbrochen habe.

In jener Bemerkung habe ich nur Herrn Stoehr auf die wahrscheinliche Identität seines Dimethyldiazins oder Pyrazins

¹⁾ Ann. Chem. 262, 311.

²⁾ Ber. 25, 259.

mit Étard's Glykolin hinweisen wollen, was mir ja auch gelungen ist; sie sollte ferner darauf aufmerksam machen, dass salpetrige Säure nicht ohne Einwirkung auf die Base ist, was auch Herr Stoehr zugibt. Ich zog hieraus den Schluss, dass die Étard'sche Formel noch nicht vollkommen abgeschlossen sei. Dass ich nicht auf dem Standpunkt stehe, den mir Herr Stoehr anweist, durch Aufstellung einer chemischen Gleichung die Zusammensetzung einer Verbindung beweisen zu wollen, brauche ich wohl nicht besonders hervorzuheben.

Im Uebrigen bedaure ich, dass meine Absicht, durch Abbrechen der begonnenen Untersuchung eine Collision mit Herrn Stoehr zu vermeiden, so wenig von ihm erkannt worden ist.

Berlin, im Mai 1893.

‘
ir
3
u
H
it
e
r
(

Ueber einige Derivate des p-Tertiärbutylphenols¹⁾;

von

Dr. K. Jedlicka.

Das Tertiärbutylphenol (früher Isobutylphenol) ist ein besonders leicht zugängliches höher molekulares Glied der Benzolphenolreihe. Man erhält es in grosser Ausbeute ohne Weiteres aus Benzolphenol und Isobutylalkohol beim Erhitzen mit Chlorzink.

Seine Abkömmlinge sind übrigens noch verhältnissmässig wenig untersucht. Die vorhandenen Mittheilungen betreffen namentlich einige Alkohol- und Säureäther, das correspondirende primäre und secundäre Amin, das Nitril und die ihm zustehende Carbonsäure.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Butylphenol entsteht nach Studer²⁾ ein gut charakterisirtes Dinitroderivat, dessen Constitution in Betreff der Lage der Nitrogruppe noch nicht ermittelt worden war.

Zur Aufklärung derselben, ferner überhaupt zur Erforschung der Reactionsverhältnisse und Derivate des dinitrirten Butylphenols habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Merz vorliegende Versuche unternommen.

Verhalten des Dinitro-p-tertiärbutylphenols gegen concentrirte Salpetersäure.

Das Dinitrobutylphenol wurde aus dem p-Tertiärbutylphenol durch Nitrirung, nach den Angaben von Studer, dargestellt. Ich erhielt es, diesen Angaben gemäss, in schwefelgelben Blättchen vom Schmelzp. 93°.

¹⁾ Auszug der Inauguraldissertation des Verfassers. Zürich, Anfangs 1891.

Wie M. Senkowski seither nachgewiesen hat (Ber. 24, 2974), gehört das sog. Isobutylphenol in Wirklichkeit den Tertiärbutylverbindungen an und ist die Nomenclatur dementsprechend zu ändern. Doch wird hier für gewöhnlich von Butylverbindungen ohne Weiteres gesprochen werden.

²⁾ Ber. 14, 1474 u. 2157.

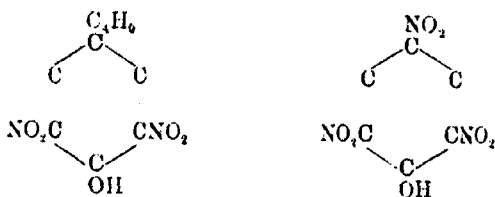
Wird der gepulverte Dinitrokörper nach und nach in conc. rothe, rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) eingetragen, so erwärmt sich die Säure stark, schäumt auf, und die Nitroverbindung geht mit tief braungelber Farbe in Lösung. Die Lösung habe ich 1—2 Stunden sich selbst überlassen, dann in überschüssiges Wasser gegossen, worauf sich nach einigem Stehen blaugelbe Nadelchen ausschieden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser konnten dieselben leicht gereinigt werden und schmolzen dann constant bei 122° . Dies ist der Schmelzpunkt der Pikrinsäure und auch alle andern Eigenschaften meines Präparats (Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnisse, scharfe Acidität, Charakter der Salze, Verhalten zu Cyankaliumlösung, resp. Bildung von isopurpursauerm Kalium u. s. w.) stimmten auf Pikrinsäure, deren Vorhandensein durch die Ermittlung des Stickstoffgehalts weiter gesichert wurde.

	Berechnet für $C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
Stickstoff	18,34	18,78 %.

An der Identität des Nitroderivats vom Dinitro-p-tertiärbutylphenol mit Pikrinsäure kann kein Zweifel sein.

Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf das Dinitrobutylphenol tritt das Butyl offenbar im Tausch gegen eine Nitrogruppe aus und weil hierbei Pikrinsäure, das ist ein Körper von sehr wohl bekannter Constitution gebildet wird, so ist die Constitution nun auch des Dinitro-p-tertiärbutylphenols zweifellos festgestellt.

Dieser Körper enthält beide Nitrogruppen in Ortholage zum Hydroxyl. Nachfolgend sind neben einander gestellt die Structurformel des Dinitrobutylphenols und, um vorerwähnter Beziehungen willen, diejenige der Pikrinsäure.

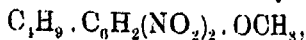


Jedlicka: Ueb. einige Deriv. d. p-Tertiärbutylphenols.



Dinitrobutylphenol lässt sich, nach Barr¹⁾, durch Erhitzen im Rohr mit Ammoniak leicht in ein Dinitrobutylanilin, $C_4H_9 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH_2$, überführen. Es hatte Interesse, den übrigen noch nicht beschriebenen

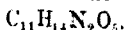
Dinitrobutylphenol-Methyläther,



auf sein Verhalten gegen Ammoniak zu untersuchen.

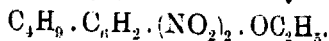
Zunächst gebe ich einige Mittheilungen über diesen Aether selbst. Behufs seiner Darstellung versetzte ich das Silbersalz des Dinitrobutylphenols mit überschüssigem Jodmethyl. Schon in der Kälte und alsbald trat unter schwacher Temperaturerhöhung Reaction ein. Sie ist durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt und jenes bis zum gänzlichen Verschwinden der intensiv rothen Farbe des Silbersalzes fortgesetzt worden. Ich habe das unveränderte Jodmethyl abdestillirt und den gelben Rückstand mit warmem Alkohol extrahirt, welcher beim Erkalten reichlich blassgelbe Blättchen vom schon constanten Schmelzp. $101^\circ - 102^\circ$ absetzte. Dieselben sind unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem.

Ihr Stickstoffgehalt stimmte auf die vorausgesetzte Formel:



	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	11,02	11,54 %.

Dinitrobutylphenol-Aethyläther,

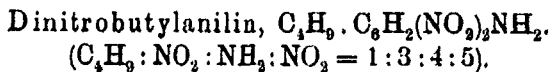


Die Darstellung ist analog derjenigen des Methyläthers. Der Aethyläther bildet ebenfalls blassgelbe Blättchen, welche sich auch sonst der Methylverbindung ganz ähnlich verhalten. Sie schmelzen bei $95^\circ - 96^\circ$.

Die Stickstoffbestimmung brachte das erwartete Ergebniss.

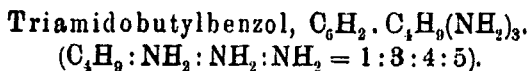
	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_5$:	Gefunden:
Stickstoff	10,44	10,66 %.

¹⁾ Barr, Ber. 21, 1544.



Dinitrobutylphenol-Methyläther (5 Grm.) wurde mit überschüssigem, concentrirtem, wässrigem Ammoniak (15 Ccm.) 6 Stunden lang auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete nunmehr eine gelbe, blättrige, von etwas gleichfarbiger Flüssigkeit umgebene Krystallmasse. Sie ist mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt worden. Ich erhielt so gelbe Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 127° , den Barr¹⁾ für sein aus Dinitrobutylphenol dargestelltes Dinitrobutylanilin angiebt. Da auch die übrigen Eigenschaften sich als übereinstimmend erwiesen, wurde von einer Analyse abgesehen.

Die Ausbeute an Dinitrobutylanilin betrug 85% der Theorie (4 Grm.), Barr erhielt 67% . Doch ist das leichter zugängliche und auch niedriger molekulare Dinitrobutylphenol als Ausgangsstoff zweifelsohne vorzuziehen.



Dinitrobutylanilin geht beim Erwärmen mit Zinn und conc. Salzsäure allmählich in Lösung. Diese zeigt zuerst eine gelbbraune Farbe, wird heller und zuletzt bräunlichgelb. Ich habe alles gelöste Zinn durch Zinkabfälle niedergeschlagen und in das Filtrat davon, nach starker Concentration, bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich ein Zinkdoppelsalz der neuen Base in weissen, glänzenden Nadeln abschied. Dieses ist in wenig Wasser gelöst, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, und dann die Base unter Ausschütteln mit Aether isolirt worden.

Bei wiederholter Darstellung der Base wurde übrigens als vortheilhafter erkannt, die entzinnte Lösung nicht vorerst einzuengen, sondern direct alkalisch zu machen und auszuäthern. Nicht blos ist das Verfahren expeditiver, sondern es giebt auch erheblich grössere Ausbeuten. Der Aether hinterlässt beim Verjagen eine weisse, blättrige Krystallmasse, die sich an der

¹⁾ S. a. a. O.

Luft bald bräunt und namentlich in feuchtem Zustande leicht etwas verschmiert. Man thut daher gut, den Destillationsrückstand unverweilt auf Thonplatten auszubreiten — und bekommt so die Triamidoverbindung nahezu weiss. Durch einmalige Krystallisation aus Aether oder Benzol wird sie dann völlig rein erhalten.

Die Analyse stimmte auf die erwartete Formel:



	Berechnet:	Gefunden:	
Kohlenstoff	67,04	67,68	67,99 %
Wasserstoff	9,49	9,67	9,66 „
Stickstoff	23,47	23,48	— „

Das Triamidobutylbenzol krystallisirt in kleinen, farblosen, verflachten Prismen, die beim Trocknen eine verfilzte Masse bilden. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 156°—157°, ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und in Aether. In feuchtem Zustande bräunt es sich bald an der Luft, bleibt dagegen, trocken und unter Verschluss aufbewahrt, ziemlich lange unverändert.

Mit Eisenchlorid färbt sich die salzsaure Lösung der Base roth und beim Stehen scheidet sie einen krystallinischen, röthlichschwarzen Körper aus, der von Aether mit rother Farbe gelöst wird. — Durch Platinchlorid entsteht nach einiger Zeit ein schmutzig gelbbrauner, pulveriger Niederschlag.

Salzsaures Triamidobutylbenzol, $C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HCl$.

Wird eine Lösung der Triamidobase in gewöhnlicher conc. Salzsäure mit Chlorwasserstoff völlig gesättigt, so scheiden sich weisse, seidenglänzende Nadelchen aus. Sie sind von der anhängenden Salzsäure auf Thonplatten möglichst befreit und bei 100° getrocknet worden.

	Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Chlorgehalt	28,17	28,77 %.

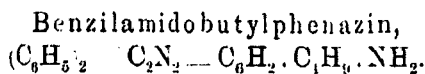
Das Triamidobutylbenzol verhält sich somit, übrigens nach Analogie mit dem (1, 2, 6) Triamidobenzol und Triamidotoluol ($CH_3 : NH_2 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4 : 5$), wie eine nur zweisäurige Base.

Das salzsaure Salz ist im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. In trockenem Zustande bleibt es an der Luft unverändert, feucht oder in Lösung färbt es sich bald roth.

Das amidirte Phenanthrobutylphenazin löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether und in Benzol.

Es zeigt nur schwach basische Eigenschaften; seine Salze wurden durch Wasser vollständig zersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenazin mit orange-rother Farbe; sie wird auf Wasserzusatz hellgelb, und mehr Wasser scheidet das Phenazin aus in blassgelben Flocken vom Schmelzpunkt der ursprünglichen Verbindung, 219°.

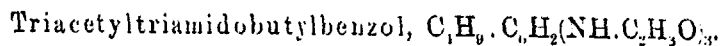


Vereinigte Lösungen molekularer Mengen der Triamidobase und von Benzil in Eisessig färben sich sofort intensiv orange-gelb und bei einiger Concentration krystallisiren sehr reichlich kleine, faserige Nadelchen aus. Noch gelöste Verbindung kann durch Wasser gefällt werden. Ich habe das neue Phenazin schliesslich aus Benzol umkrystallisirt und so in kleinen, schwefelgelben, constant bei 124°—125° schmelzenden Nadelchen erhalten.

Der Stickstoffgehalt stimmt auf die Formel: $C_{21}H_{23}N_3$.

	Berechnet:		Gefunden:
Stickstoff	11,89		11,48 11,98 %.

Die Löslichkeitsverhältnisse des amidirten Benzilbutylphenazins erinnern an diejenigen des entsprechenden Phenanthrenchinonderivats. Seine Basicität ist gleichfalls nur gering. Es löst sich mit tieforange-gelber Farbe in conc. Schwefelsäure und wird daraus durch überschüssiges Wasser unverändert in beinahe farblosen Flocken wieder abgeschieden.



Triamidobutylbenzol und Essigsäureanhydrid (im Ueberschuss genommen) wirken unter starker Erwärmung auf einander ein. Behufs sicherer Vollendung der Reaction wurde die Mischung einige Minuten bis zum Sieden erhitzt und darauf in Wasser gegossen. Hierbei erhielt ich eine reichliche, wenig gefärbte, meistens krystallinische Ausscheidung, welche beim Abstumpfen der Säure mit Soda noch zunahm. Durch

104 Jedlicka: Ueb. einige Deriv. d. p-Tertiärbutylphenols.

ein- bis zweimalige Krystallisation des Reactionsproduktes aus verdünnter heisser Essigsäure erhielt ich nahezu weisse Nadelchen oder Prismen vom Schmelzp. 220° .

Ihre Analyse bewies, dass keine acetylrte Anhydrobase, $C_{14}H_{10}N_3O$ (was nach in neuerer Zeit mehrfach gemachten ähnlichen Beobachtungen nicht mehr überraschen kann), sondern einfach triacetylrtes Triamidobutylbenzol, $C_{16}H_{23}N_3O_3$, entstanden war.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{16}H_{23}N_3O_3$:		
Kohlenstoff	68,57	62,95	62,50 %
Wasserstoff	7,75	7,54	7,54 "
Stickstoff	17,14	13,77	13,79 "

Die Triacetylverbindung ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, so gut wie unlöslich in Aether, schwer löslich in Benzol. Sie löst sich auch in verdünnter Salzsäure und andern Säuren und wird daraus durch Ammoniak unverändert abgeschieden.

Nitrodiamidobutylbenzol, $C_4H_9 \cdot C_6H_2 \cdot NO_2(NH_2)_2$.

Die nur theilweise Reduction des Dinitroamidobutylbenzols gelingt leicht.

30 Grm. der Dinitroverbindung wurden in Alkohol suspendirt, 5—10 Ccm. conc. Ammoniak zugesetzt und dann anhaltend Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der anfänglich orangegelb gefärbte Alkohol wird tief dunkelrothbraun, und das in kaltem Alkohol ziemlich schwer lösliche Dinitramin löst sich nach und nach auf. Ist die Lösung vollständig geworden (bei der genannten Menge Nitroverbindung in ca. $\frac{1}{2}$ Stunde), so unterbricht man das Einleiten von Schwefelwasserstoff und verdampft auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt eine dunkelrothe, nach dem Erkalten feste Masse — das neue Diamin mit Schwefel vermischt. Sie wird mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgekocht und die erhaltene braungelbe Lösung mit Natronlauge übersättigt. Beinahe sofort entsteht ein schön rother, nadelig krystallinischer Niederschlag, welcher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in rothen, langen, unter dem Mikroskop durchsichtig erscheinenden Nadeln vom constanten Schmelzp. 104° — 105° erhalten wird.

Der Stickstoffgehalt stimmte auf das erwartete Mononitrodiamidobutylbenzol, $C_{10}H_{15}N_2O_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	20,09	20,21 %

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult's Gefriermethode ergab das Molekulargewicht 190, berechnet 209.

Das Nitrodiamidobutylbenzol löst sich so gut wie nicht in kaltem, sehr wenig in heissem Wasser, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Es verhält sich wie eine schwache einsäurige Base und bildet mit Mineralsäuren schön krystallisierende, gelb bis braun gefärbte Salze, welche durch reines Wasser oder Alkohol ziemlich leicht zersetzt werden und sich schon beim Liegen an feuchter Luft verändern, wie am Farbenschlag ins Rothe direct erkannt wird.

Eisenchlorid fällt aus der salzsauren Lösung des Nitrodiamins einen krystallinischen, dunkelbraunen, in Aether leicht löslichen, muthmasslich der Phenazingruppe angehörenden Körper.

Salzsaures Nitrodiamidobutylbenzol,
 $C_{10}H_{15}NO_2 \cdot 3HCl$.

Dargestellt durch Aufnahme der Nitrodiamidobase in verdünnter heisser Salzsäure. Beim Erkalten bilden sich prächtig glänzende, braune Prismen, welche aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurden.

Analysenergebniss:

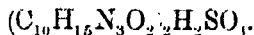
	Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Chlor	14,46	14,08 %
Stickstoff	17,10	17,02 %

Den gleichen Chlorgehalt besass auch das durch Chlorwasserstoff aus einer Lösung des Nitrodiamins in Benzol gefällte gelbe, scheinbar amorphe Salz.

Die Salzsäureverbindung löst sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, übrigens nicht ohne Zersetzung, indem freie Base in rothen Flocken auftritt — und auch das aus dem Filtrat krystallisirte Präparat zeigte einen Rothstich und war an Chlor ärmer geworden.

Gefunden: Chlor 12,40 %, Stickstoff 17,74 %; berechnet s. oben.

Schwefelsaures Nitrodiamidobutylbenzol,



Dieses Salz krystallisirt aus der heissen schwefelsauren Lösung der Base in messinggelben, glänzenden Blättchen, welche aus säurehaltigem Wasser umkrystallisirt, zwischen Fliesspapier abgepresst, dann auf Thonplatten und schliesslich bei 100° getrocknet wurden.

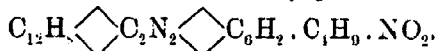
Analysergebniss:

	Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Schwefelsäure	18,99	19,14 %.

Das Sulfat löst sich in kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser nur schwer. Mit reinem Wasser zersetzt es sich rasch und vollständig unter Bildung von rother, freier, wie normal bei 105° schmelzender Base.

Da das Nitrodiamidobutylbenzol seine beiden Amidogruppen zu einander in Ortholage enthalten muss, so war vorauszusetzen, dass es mit Orthodiketonen Körper der Phenazinreihe bilden würde. Dem ist auch wirklich so.

Phenanthronitrobutylphenazin,

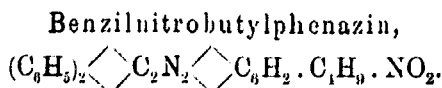


Vermischte Lösungen des Nitrodiamins und Phenanthronchinons (gleiche Moleküle) in heissem Eisessig gestehen fast augenblicklich zu einem blassgelben Brei nadliger Kryställchen. Ich habe diese abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, schliesslich aus heissem Benzol umkrystallisirt und so feine, schwach gelbe Nadelchen vom festen Schmelzp. 235°—236° erhalten. Sie lösten sich nicht in Wasser, spurenweise in Alkohol und Aether, leicht selbst in kaltem Benzol.

Der Stickstoffgehalt stimmte gut auf die Formel des Phenanthrazins, $C_{24}H_{19}N_3O_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	11,02	11,00 %.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Phenazin mit schön kirschrother Farbe; Wasserzusatz scheidet es unverändert in blassgelben Flocken aus.

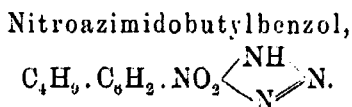


Vermischt man die essigsäuren Lösungen von Nitrodi-
amidobutylbenzol und Benzil (gleiche Moleküle), so fällt das
Benzilphenazin fast augenblicklich in kleinen, glänzenden,
schwach bräunlich gefärbten Blättchen aus. Es ist in Wasser
nicht, in Alkohol und Aether spurenweise, in Benzol leicht
löslich. Schmelzp. 195°—196°.

Analysergebniss:

	Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3O_2$:	Gefunden:
Stickstoff	10,96	10,69 %.

Gegen conc. Schwefelsäure u. s. w. verhält sich das Nitro-
butylbenzilphenazin nahezu gleich wie das correspondirende
Phenanthrenchinonderivat.



Das Nitrodiamidobutylbenzol reagirt mit salpetriger Säure
nach der Art anderer Orthodiamine.

Versetzt man seine Lösung in verdünnter Salzsäure mit
einer verdünnten Natriumnitritlösung, so scheiden sich sofort
reichlich blassgelbe, nach dem Waschen und Trocknen blass-
röthlich gewordene Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus
verdünntem, warmem Alkohol erhielt ich schwach fleischfarbene,
glänzende Blättchen vom Schmelzp. 205°. Sie lösen sich nicht
in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol.

Ihr Stickstoffgehalt entsprach demjenigen der erwarteten Azimido-
verbindung, $C_{19}H_{12}N_4O_2$.

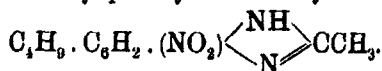
	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	25,40	25,65 %.

Das Nitroazimidobutylbenzol besitzt schwach acide Eigen-
schaften und löst sich daher unschwer in Alkalien. Um das
Natriumsalz zu erhalten, wurde der Nitroazimidokörper mit
alkoholischer Natronlauge (berechnete Aetznatronmenge) auf
dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand, ein bräunlicher,

krystallinischer Körper, zersetzte sich leicht mit Wasser, und ist sein Natriumgehalt daher ohne Weiteres bestimmt worden.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NaN_4O_3$:	Gefunden:
Natrium	9,50	9,82 %.

Nitrobutylphenylenäthethylamidin,



Die Nitrodiamidobase entwickelt mit Acetylchlorid, unter beträchtlicher Erhitzung, Ströme von Chlorwasserstoff und löst sich auf. Später ist die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig gemacht, das überschüssige Acetylchlorid verjagt und der rückständige halb feste, dunkelbraune Körper unter Lösen in Salzsäure und Fällen mit Soda gereinigt worden. Der scheinbar amorphe, lichtgelbliche Niederschlag krystallisirte aus verdünntem, warmem Alkohol in kleinen, schimmernden, schwach gelblich-braunen Blättchen oder mitunter Prismen vom Schmelzpt. 258°.

Das Analysenergebniss bewies, dass eine Anhydrobase, $C_{12}H_{15}N_3O_2$, entstanden war.

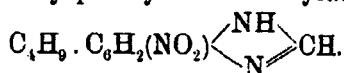
	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	61,80	61,53 %
Wasserstoff	6,43	6,39 „
Stickstoff	18,02	18,48 „

Das Amidin löst sich etwas in heissem Wasser, reichlich in Alkohol und Aether. Es besitzt ziemlich stark basische Eigenschaften. Seine Salze charakterisiren sich durch grosse Löslichkeit in Wasser und Alkohol.

Beim Abdunsten der salzsauren Lösung des Amidins auf dem Wasserbad hinterbleibt in krystallinischen Krusten die äusserst leicht lösliche Verbindung: $C_{12}H_{15}N_3O_2 \cdot HCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
Chlor	13,17	12,89 %.

Nitrobutylphenylenmethethylamidin,



Dargestellt durch rückfliessendes Kochen der Nitrobase mit überschüssiger conc. Ameisensäure.

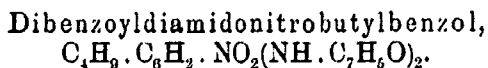
Die anfänglich rothe Lösung färbt sich bald mehr und mehr gelbbraun. Nach vollendetem Farbenwechsel wird sie in Wasser gegossen und mit Soda versetzt, welche gelblich-braune Flocken abscheidet. Diese krystallisirten aus verdünntem warmem Weingeist in kleinen, hübschen, durchsichtigen Prismen mit schwachem Stich ins Bräunliche und vom Schmelzpunkt 261°.

Ihr Stickstoffgehalt stimmte auf die erwartete Methenylbase,

	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂ .	
	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	19,83	19,25 °.

Die Methenylverbindung gleicht in den Löslichkeitsverhältnissen und auch in der Basicität sehr dem eben vorhin besprochenen Amidin.

Ihr Chlorhydrat krystallisirt hübsch — aus der eingeeengten salzsauren Lösung in zu Rosetten vereinigten, flachen, farblosen Prismen.

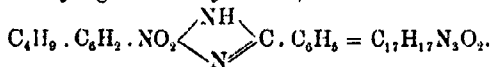


Bemerkenswerther Weise entsteht aus dem Nitrodiamin durch Benzoylchlorid unter Umständen, wo mit Acetylchlorid das Nitrobutylphenylenäthylenamidin erhalten wird, keineswegs die entsprechende Benzenylanhydrobase.

Das Nitrodiamin wird mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Beim Erkalten entsteht ein Brei aus feinen, nadeligen, braunen Kryställchen. Sie sind durch Kochen mit Sodalösung vom unveränderten Säurechlorid befreit und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt worden, aus dem die Verbindung in schönen, glitzernden, weissen Nadelchen anschießt. Deren Schmelzp. war 245°—246°.

Das Analysenergebniss stimmte auf die Formel:

C₄H₉ · C₆H₅ · NO₂(NH · C₇H₅O)₂ = C₂₃H₂₄N₃O₄,
und nicht auf diejenige der Anhydrobase,



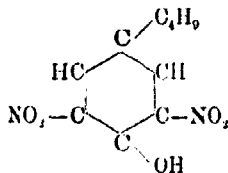
	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₂ :	C ₂₃ H ₂₄ N ₃ O ₄ :	
Kohlenstoff	69,15	69,06	68,87 % —
Wasserstoff	5,76	5,51	5,45 " —
Stickstoff	14,23	10,07	10,09 " 10,41 %.

Die Dibenzoylverbindung löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Sie wird von verdünnten Säuren nicht aufgenommen und zeigt überhaupt keine basischen Eigenschaften.

Zusammenfassung.

Zweck der Untersuchung: Ermittlung der Strukturverhältnisse des Dinitro-p-tertiärbutylphenols (früher Dinitro-p-isobutylphenol) und Aufschluss über einige Derivate dieses Körpers.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf die Dinitroverbindung so ein, dass das Tertiärbutyl abgespalten und durch eine Nitrogruppe ersetzt wird. Da hierbei Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3.OH$. d. i. ein Körper von sehr wohl bekannter Constitution, entsteht, so steht nun auch die Constitution des Dinitrobutylphenols fest, nämlich im Sinne folgender Formel:



Derivate.

Dinitrobutyl-Methyläther und Aethyläther,
 $C_4H_9.C_6H_2(NO_2)_2OCH_3$ und $C_4H_9.C_6H_2(NO_2)_2OC_2H_5$.

Dargestellt aus dem Silbersalz des Dinitrobutylphenols und Methyljodid, resp. Aethyljodid. Uebereinstimmend blassgelbe Blättchen. Lösen sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Schmelzpunkt der Methylverbindung $101^\circ-102^\circ$, Aethylverbindung $95^\circ-96^\circ$.

Beim Erhitzen des Methyläthers mit wässrigem Ammoniak ($120^\circ-130^\circ$) entstand in grosser Menge Dinitrobutylanilin, $C_4H_9.C_6H_2(NO_2)_2NH_2$. — Derselbe Körper ist bereits aus dem Dinitrotertiärbutylphenol dargestellt worden, jedoch mit geringerer Ausbeute.

Durch Reduction des Dinitrobutylanilins mit Zinn und Salzsäure erhalten:

Triamidobutylbenzol, $C_6H_9 \cdot C_6H_2 \cdot (NH_2)_3$. — Farblose, an der Luft bald bräunlich werdende, stark verflachte Prismen vom Schmelzpt. 156° — 157° . Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Starke zweisäurige Base. Bildet krystallinische Salze. Untersucht das Chlorhydrat und Oxalat, $C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HCl$ und $C_{10}H_{17}N_3 \cdot C_2H_2O_4$. Ersteres ist in Wasser und Alkohol leicht, letzteres sehr wenig löslich.

Das Triamin bildet mit Essigsäureanhydrid nicht eine acetylrte Anhydrobase, sondern:

Triacetyltriamidobutylbenzol,
 $C_4H_9 \cdot C_6H_2 \cdot (NH \cdot C_2H_3O)_3$. — Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 220° . Lösen sich wenig in Wasser, schwer in Benzol, leicht in Alkohol.

Da die Amidgruppen des Triamidobutylbenzols 1:2:3 Lage haben, condensirt es sich leicht mit Orthodiketonen zu säurefesten Phenazinen. Dargestellt:

Phenanthramidobutylphenazin,
 $C_{12}H_4 \langle \rangle C_2N_2 \langle \rangle C_6H_2 \cdot C_4H_9 \cdot NH_2$. — Orangerothe Nadeln. Schmelzpt. 219° — 220° . Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heissem Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

Benzilamidobutylphenazin,
 $(C_6H_5)_2 \langle \rangle C_2N_2 \langle \rangle C_6H_4 \cdot C_4H_9 \cdot NH_2$. — Gelbe Nadelchen vom Schmelzpt. 124° — 125° . Löslichkeit ähnlich derjenigen des Phenanthrazins. Concentrirte Schwefelsäure löst letzteres Phenazin mit orangerother, die Benziloverbindung mit orangegeletter Farbe.

Durch theilweise Reduction des Dinitrobutylanilins mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten:

Mononitrodiamidobutylbenzol,
 $C_6H_9 \cdot C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot (NH_2)_2$. — Carminrothe Nadelchen vom Schmelzpt. 104° — 105° . Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwache einsäurige Base. Ihre Salze zersetzen sich mit Wasser oder Alkohol. Näher untersucht das in braunen Prismen, resp. messinggelben Blättchen krystallisierende Chlorhydrat und Sulfat, $C_{10}H_{16}N_3O_2 \cdot HCl$ und $(C_{10}H_{15}N_3O_2)_2H_2SO_4$.

Als ein o-Diamin bildet das Mononitrodiamidobutylbenzol mit o-Diketonen säurefeste Phenazine. Dargestellt:

Phenanthronitrobutylphenazin,

$C_6H_4-C=N$
 $C_6H_4-C=N$ \rangle $C_6H_2.C_4H_9.NO_2$. — Gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 235°—236°. Sind in Benzol leicht, in Alkohol und Aether nur spurenweise löslich. Lösen sich in conc. Schwefelsäure mit kirschrother Farbe.

Benzilnitrobutylphenazin,

$(C_6H_5)_2$ \diamond C_2N_2 \diamond $C_6H_2.C_4H_9.NO_2$. — Bräunliche, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 195°—196°. Löslichkeit und auch Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure wie oben. Mit salpetriger Säure bildet das Nitrodiamin:

Nitroazimidobutylbenzol,

$C_4H_9.C_6H_2.NO_2$ $\left\langle \begin{array}{l} NH \\ N \end{array} \right\rangle N$. — Fleischfarbene Blättchen. Schmelzpunkt 210°—211°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Schwach saure Eigenschaften. Dargestellt eine krystallinische Natriumverbindung, $C_{10}H_{11}NaN_2O$. Wird durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt.

Nitrodiamidobutylbenzol und Chloracetyl liefern:

$C_4H_9.C_6H_2.NO_2$ $\left\langle \begin{array}{l} NH \\ N \end{array} \right\rangle C.CH_3$. — Schwach bräunliche Prismen. Schmelzp. 258°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bildet mit Säuren in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Analysirt das krystallinische Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}N_3O_2.HCl$.

Mit heisser concentrirter Ameisensäure entsteht:

Nitrobutylphenylenmethenylamidin,

$C_4H_9.C_6H_2.NO_2$ $\left\langle \begin{array}{l} NH \\ N \end{array} \right\rangle CH$. — Schwach bräunliche Tafelchen bis Prismen, Schmelzp. 261°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Aethenylbase. Einsäurige Base.

Beim Erwärmen des Nitrodiamins mit Benzoylchlorid, statt einer Benzenylanhydrobase, erhalten:

Dibenzoyldiamidonitrobutylbenzol,

$C_4H_9.C_6H_2.NO_2.(NH.CO.C_6H_5)_2$. — Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 245°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem leichter in heissem Alkohol. Basische Eigenschaften nicht vorhanden.

Stereochemie oder Motochemie?¹⁾

von

E. Molinari.

Vom rein theoretischen Gesichtspunkte aus kann man die Entwicklung der modernen Chemie in drei geschichtlich wichtige Perioden theilen. In der ersten, von Lavoisier bis zum Jahre 1857, waren die Bestrebungen der bedeutendsten Chemiker (Berzelius, Liebig, Dumas, Laurent, Gerhardt, Wöhler etc.) auf die Analyse gerichtet, sowie auf die Darstellung und Bestimmung des Verhaltens der einzelnen bekannten natürlichen Körper. Sie charakterisirten dieselben als Individuen, indem sie ihre Eigenschaften und molekulare Grösse bestimmten, um später mit der genialen Theorie der zusammengesetzten Radicale die Functionen vieler Atomgruppen im Innern der Moleküle zu erläutern. In dieser Weise kamen sie zur Erklärung vieler bis dahin unverständlicher Fälle von Isomerie.

Die zweite Periode begann, als Kekulé seine Theorie über die Valenz des Kohlenstoffs²⁾ aufstellte und so einen der Grundsteine, auf denen die moderne Chemie sich aufbaut und welcher noch heute seine ganze Bedeutung behalten hat, schuf. Die hervorragendste Tendenz dieser Periode war, sich der inneren Natur der Moleküle zu nähern und die relative

¹⁾ Obwohl an Hypothesen, welche die mannigfaltigen chemischen Erscheinungen zu erklären bestimmt sind, kein Mangel ist, hat die Redaction doch den auf Grund der *motochemischen Hypothese* angestellten Speculationen die Veröffentlichung nicht versagen wollen, weil diese Hypothese, wenn sie vorsichtig angewandt und nicht überschätzt wird, gewiss anregend und auch fruchtbar wirken kann. — In Bezug auf die historische Einleitung des Hrn. Verf. sei Folgendes bemerkt: Eigenthümlich berührt es, dass bei der ersten Periode die synthetische Richtung mancher Forschungen gar nicht erwähnt ist; gerade solche Arbeiten, z. B. die von Kolbe und Frankland, haben die Lösung der damals schwebenden Probleme mächtig gefördert. — Der Beginn der zweiten Periode sollte in das Jahr 1852 zurückverlegt werden, weil damals Frankland zuerst den Begriff der Valenz an den Elementen der Stickstoffgruppe unzweideutig festgestellt hat. Die Signatur dieser zweiten Periode ist eben die Lehre von der Sättigungscapacität der Grundstoffe; Kekulé stand auf den Schultern Frankland's. E. von Meyer.

²⁾ Ann. Chem. 106, 156.

Stellung der verschiedenen Atome und Atomgruppen, welche in ihnen enthalten sind, kennen zu lernen. Die wichtigen und grundlegenden Arbeiten, welche hieraus hervorgingen, waren die von Kekulé über die Constitution des Benzols¹⁾ von Körner über die Bestimmung der chemischen Lage der Atome²⁾, sowie über Isomerie der aromatischen Verbindungen³⁾ desselben Forschers. Man kam hierdurch zur Kenntniss der atomistischen Structur der Moleküle; und für den wunderbaren theoretisch-praktischen Fortschritt, welcher für die organische Chemie daraus hervorging, findet sich kein Beispiel in der geschichtlichen Entwicklung irgend einer anderen Wissenschaft.

Die anorganische Chemie hat jedoch nicht mit demselben Erfolg die günstige Wirkung jener Theorie genossen, und viele Thatsachen der organischen Chemie selbst fangen heute an, sich mit der Structurchemie und Valenz in Widerspruch zu finden, in einer Weise, dass man die neuen Widersprüche, welche einander mit grosser Schnelligkeit folgen, nicht ohne bedeutende Schwierigkeit und grosse imaginelle Anstrengung in den alten Kreis einfügen kann. Ein solches Symptom, eine solche Uebergangsperiode ist nicht neu in der Geschichte der Wissenschaften. Es ist die graduelle und fortwährende Entwicklung unserer physikalischen und chemischen Kenntnisse, welche uns in eine dritte Periode der Geschichte unserer Wissenschaft überführt. Hoffen wir, dass die neue Epoche, welche wir die des Studiums der Bewegung und Stellung der Atome und Atomgruppen im Raum nennen können, sich für uns ebenso fruchtbar wie andern erweise.

Schon im Jahre 1873 stellten van't Hoff⁴⁾ und Le Bel⁵⁾ eine Theorie auf, welche für mehrere Verbindungen eine grosse Zahl Isomere erklärte und viele voraussehen liess, indem sie die Stellung im Raum der verschiedenen Atome und Atomgruppen, welche in Moleküle enthalten sind, betrachtete. — Die Mehrzahl der Chemiker hatte davon aber nur die Lehre

¹⁾ Bull. 1865, 98.

²⁾ Giorn. di scienze natur. ed econom. Palermo. 5, 1869.

³⁾ Gazz. chim. ital. 1874. 4.

⁴⁾ La chimie dans l'espace 1873.

⁵⁾ Bull. [2] 22, 337.

von dem asymmetrischen Kohlenstoff angenommen, weil damit die optische Activität vieler Körper leicht erklärt wurde. Im Jahre 1887 hat J. Wislicenus¹⁾ die Le Bel-van't Hoff'sche Theorie in ihrer vollsten Ausdehnung aufleben lassen, indem er dieselbe so ausführlich mit solcher Klarkeit und überzeugender Logik entwickelte, dass sie die Aufmerksamkeit aller Chemiker erwecken musste. Nach dieser Arbeit ist die Frage immer von Actualität gewesen, sodass nicht wenige Forscher derselben ihre Studien, sei es dafür oder dawider, widmeten.

Die structurechemischen Speculationen von Minunni²⁾ und Claus³⁾ sind sehr scharfsinnig; aber konnte man mit ihnen eine Grenze, eine Regelmässigkeit, ein Gesetz für die Folgerungen dieser neuen Art der Isomerie voraussehen? Ich werde die Kritik, welche ihnen die Anhänger der neuen Stereochemie gemacht haben, nicht wiederholen, aber mir scheint die Ausdauer, mit welcher sie sich an die alte Theorie, welche ja notorisch viele Erscheinungen nicht erklären kann (optische Isomere), anklammern, nicht genügend gerechtfertigt; während man andererseits mit der Stereochemie den grössten Theil aller in den letzten Jahren entdeckten Erscheinungen, welche mit der Structur-Theorie sehr schwer in Einklang zu bringen sind, in leichter, ich möchte fast sagen, eleganter Weise erklären kann. — Aber auch auf der Seite der neuen Stereochemiker herrscht nicht vollkommene Harmonie, sodass schon verschiedene Aenderungen an der van't Hoff'sche Theorie vorgeschlagen worden sind. V. Meyer⁴⁾ im Jahre 1888 und nachher auch Auwers⁵⁾ liessen die Möglichkeit gelten, dass, wenn es auch zwischen zwei Kohlenstoffatomen keine doppelte Bindung giebt und kein asymmetrischer Kohlenstoff existirt, eine Isomerie doch möglich ist. Sie dachten sich, dass, je nach der Natur der eintretenden substituierenden Gruppen, eine partielle Drehung von 90° oder 180° des einen Systems gegen das andere stattfinden könne, unter Bildung verschiedener

¹⁾ Ueber die räumliche Anordn. d. Atome in organ. Molekülen. 1887.

²⁾ Gazz. chim. ital. 21, 1891; 22, 1892, 129 ff.

³⁾ Dies. Journ. [2] 44, 312; 45, 1, 377, 566; 47, 139, 276.

⁴⁾ Ber. 21, 946 u. Ergebn. u. Ziele d. stereochem. Forsch. 1890.

⁵⁾ Die Entwicklung d. Stereochemie. 1890, S. 134.

bevorzugter Configurationen. Dass eine solche Annahme unhaltbar war, ging aus den Folgerungen selbst, welche sie verursachte, hervor, weil in diesem Falle kein Grund vorhanden war, warum nicht eine unendlich grosse Zahl von Rotationswinkeln für verschiedene gleich zusammengesetzte Substanzen möglich sein solle, unter Bildung zahlreicher aber nicht leicht denkbarer Isomeren. Auch in der chemischen Auseinandersetzung von Wislicenus stösst man oft auf schwache und sogar falsche Anschauungen.

Es genüge hier zu erinnern, dass er zur Erklärung der Umwandlungen der Körper der ungesättigten Reihe in die entsprechenden Stereoisomeren im Allgemeinen die Bildung intermediärer Additionsprodukte der gesättigten Reihe, welche leicht oder spontan in die neuen ungesättigten Produkte übergehen, annimmt. Schon andere Chemiker haben hervorgehoben, dass mehrere jener intermediären Produkte weder unter jenen Bedingungen noch als solche existiren können. Meinerseits bemerke ich nur, dass obgleich eine Umwandlung von gesättigten Verbindungen möglich ist, und manchmal leicht vor sich geht, trotzdem im Allgemeinen die entgegengesetzte Regel gilt. Findet aber die Umwandlung unter Bedingungen statt, bei welchen kein intermediäres Additionsprodukt entstehen kann, z. B. bei der ausschliesslichen Anwendung von Wärme, dann hält die Erklärung, welche J. Wislicenus¹⁾ für diese Umwandlungen giebt, sehr schwer stand, weil, wenn man den Stellungswechsel zwischen zwei Atomen, welche an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, annimmt, es ebenso gerechtfertigt ist, dass unter denselben Bedingungen der Platzwechsel auch zwischen den beiden Atomen, welche am andern Kohlenstoffatom gebunden sind, stattfindet. Es bleibt damit das ganze System, und folglich die Verbindung, unverändert.

Bei den Theorien von van't Hoff, Wislicenus, V. Meyer, Hantzsch u. s. w., scheint mir nicht naturgemäss, dass, während diese Forscher für einige Verbindungen mit einfacher Bindung, z. B. Aethan u. A., eine fortwährende Drehung des einen Tetraeders (Kohlenstoffatom) gegen das andere fordern, für andere Verbindungen dagegen, um die

¹⁾ A. a. O. S. 54.

Isomeriefälle zu erklären, eine bevorzugtere Stellung annehmen, bei welcher jede Rotation aufhört und eine sehr unwahrscheinliche Ruhe entsteht, welche allen natürlichen Erscheinungen widerspricht, welche letzteren nicht anders als verschiedene Bewegungsformen zu betrachten sind, bei welchen das Gleichgewicht oder die bevorzugtere Orientirung, während und ohne Unterbrechung der Bewegung selbst, stattfindet.

Diese Stereochemie mit den Tetraëdern, besonders für die von Wislicenus erklärten ungesättigten Verbindungen, schliesst etwas zu Künstliches und Unnatürliches in sich. In der That, wenn man von der tetraëdrischen Form des Kohlenstoffatoms absieht, verliert die Theorie sofort an Klarheit und Wichtigkeit. Wenn die doppelten Bindungen nicht etwas Materiell-Starres (wie es ja in der Natur thatsächlich nicht sein wird), sondern einen mehr oder weniger starken Tausch von Energie und Anziehung zwischen zwei Atomen darstellen, so versteht man nicht mehr, warum bei jenen Verbindungen, wo eine solche Energie vorhanden ist, die nicht anders als eine Form derjenigen, welche bei einfacher Bindung thätig ist und bei welcher Rotation und Bewegung angenommen wird, die Bewegung und Rotation aufhören soll.

In der organischen Chemie kommen noch zahlreiche Erscheinungen vor, welche weder mit der structurchemischen noch mit der stereochemischen Theorie erklärt werden können und für welche man die mannigfaltigsten Hypothesen, welche unter den Namen: Tautomerie¹⁾, physikalische Isomerie, Desmotropie²⁾, pseudo- und labile Formen³⁾, Alloisomerie⁴⁾ u. s. w. bekannt sind, aufgestellt hat, ohne dieselben jedoch immer in befriedigender Weise zu erklären. Ich erwähne hier auch einige wichtige Ausnahmen der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie und der Stereochemie im Allgemeinen, und zwar: die Orthobenzilmonocarbonsäure, den Orthobenzildicarbonsäureäther und die Tetrachlorbenzilcarbonsäure von Graebe⁵⁾, welche zwei Isomere bilden;

¹⁾ Laar, Ber. 18, 648; 19, 730.

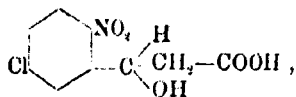
²⁾ V. Meyer, das. 20, 1732; Hantzsch, das. 20, 2801.

³⁾ A. v. Baeyer, das. 16, 2188.

⁴⁾ Michael, das. 19, 1378; 20, 556; dies. Journ. [2] 38, 5; 40, 29.

⁵⁾ Ber. 21, 2003; 23, 1344.

ferner die drei isomeren und structuridentischen Zimmtsäuren von Liebermann¹⁾; die zwei structuridentischen Ortho-nitro-m-chlorphenylmilchsäuren von Zelinsky²⁾:



welche direct synthetisch dargestellt wurden und trotzdem nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, beide optisch inactiv; die optisch active Oxybrenztraubensäure $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ von W. Will³⁾, und vielleicht die optisch active Chlormaleinsäure von Perkin.⁴⁾ Diese letztere kann jedoch nicht mit Sicherheit zu den Ausnahmen gerechnet werden, weil die von demselben Autor ebenfalls als optisch activ beschriebene Chlorfumarsäure vor Kurzem von Walden⁵⁾ als inactiv nachgewiesen wurde. Ferner ist die neue, schon zahlreiche Reihe der Oxime und anderer Stickstoffverbindungen zu nennen, welche so eigenthümliche Fälle von Isomerie vorstellen, dass V. Meyer und Auwers eine Modification des van't Hoff'schen Gesetzes davon ableiteten, um später zu einer Theorie zu kommen, welche fast identisch mit derjenigen von Hantzsch und Werner⁶⁾ über die Stereochemie des Stickstoffs ist. Noch viele andere Ausnahmen, welche mit keiner der bisher aufgestellten Hypothesen erklärlich sind, wären den schon genannten hinzuzufügen, ich werde aber nur noch die wichtigen Untersuchungen A. von Baeyer's⁷⁾ erwähnen, welche zu der Nothwendigkeit der Existenz zweier Formeln für das Benzol führten, sowie diejenigen Ladenburg's⁸⁾, welche, obgleich auf anderem Wege, dasselbe Resultat brachten.

Aus allen diesen genannten und andern Gründen schien es mir nützlich, die Prüfung einer neuen Hypothese zu unter-

¹⁾ Ber. 23, 141, 512, 2510; 24, 1101; 25, 950. ²⁾ Das. 24, 406.

³⁾ Das. S. 406.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 1858, 695.

⁵⁾ Ber. 26, 212.

⁶⁾ Das. 23, 11; Hantzsch, Grundriss d. Stereochemie. Breslau 1893,

S. 56, 106.

⁷⁾ Ann. Chem. 269, 145, 183.

⁸⁾ Ber. 20, 65.

nehmen, welche, ohne die schon zu grosse Zahl der existirenden zu vermehren, im Gegentheil die Abschaffung fast aller, mittelst natürlicherer und allgemeinerer Speculationen, bedeutet, sowie alle die oben genannten Ausnahmen in befriedigender Weise erklärt, ohne den Weg auf neue Fortschritte in den verschiedenen Zweigen der Chemie zu verschliessen. — Da es sich um eine Hypothese von ganz allgemeinem Charakter handelt, so ist leicht vor auszusehen, dass dieselbe im Anfang nicht in vollkommener Weise durchgeführt werden konnte. Es wird wohl noch vieler Studien bedürfen, um alle Gesetze, auf welche sich dieselbe gründet, zu entdecken, und ich kann jetzt von denselben nur einige der wichtigsten anführen. Wenn ich den Zweck, welchen ich mir gesetzt habe, nicht erreichen sollte, so wird es mir schon genügen, die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiker auf einen neuen Gedankengang, welcher vielleicht in der Zukunft fruchtbar sein kann, gelenkt zu haben.

Hypothese der Motochemie.

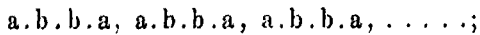
Nachdem die Chemiker gefunden hatten, wie die Atome und Atomgruppen im Molekül verknüpft sind, suchten sie später die gegenseitige Stellung derselben im Raum zu kennen; sie haben aber nie versucht, die Bewegung dieser Atome im Molekül selbst zu studiren. Man weiss aber, welche grossartigen Fortschritte das Studium der Bewegung der Moleküle verursacht hat. Die dynamische Theorie ist vielleicht die fruchtbarste dieses Jahrhunderts, sowohl auf dem theoretischen als auf dem praktischen Felde, gewesen. Man nahm z. B. an, dass die Moleküle der Gase eine freie und fortwährende Bewegung besitzen und, den Gesetzen der vollkommenen Elasticität folgend, sich unter einander stossen. Hierdurch wurde unter andern die Hypothese Avogadro's begründet. In letzter Zeit dehnte man diese Theorie auch auf die Flüssigkeiten und Lösungen aus, und die Folgen waren die schönen Erfindungen van't Hoff's und Anderer, mit neuen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung. Mit derselben Logik schien es mir, dass man mit Erfolg das Studium der Bewegung der Atome in Angriff nehmen könnte.

Von der Betrachtung einer natürlichen Thatsache aus-

gehend, welche nichts anderes als der Spiegel vieler anderer analoger ist, z. B. dass die Natur unserer Erde, ihr wesentliches Sein, nicht nur von der Lage, welche sie gegenüber der Sonne im Sonnensystem einnimmt, sondern auch von ihrer Eigenbewegung um sich selbst und der um die Sonne abhängt, wodurch folglich auch die Natur des Sonnensystems selbst beeinflusst wird, schien mir consequenter Weise, dass die Natur eines Körpers nicht nur von der Lage der Atome im Molekül, sondern auch von der Bewegung derselben abhängen sollte. Ich fragte mich, ob die Differenz bei zwei Verbindungen, welche dieselbe Atomzahl und dieselbe Gruppierung (Structur) besitzen, und trotzdem nicht identisch sind (Stereoisomere, Alloisomere, Tautomere u. s. w.), nicht von der Möglichkeit zweierlei Art von im Molekül stattfindenden Bewegungen, mit denselben Elementen ausgeführt, welche in derselben Weise im Raum vertheilt sind, abhängen könnte. Es sei z. B.

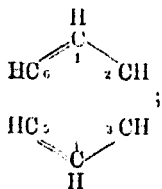
eine Verbindung $\begin{array}{c} \diagup \text{a} \\ \text{C} \text{---} \text{a} \\ \diagdown \text{b} \end{array}$ gegeben. Man kann nun annehmen,

dass, wenn jenes System sich in Bewegung befindet, das Kohlenstoffatom vier Bewegungen in vier Zeiteinheiten, weil er vierwerthig ist, ausführt, indem er successiv gegen a, gegen das andere a, dann gegen b, und endlich gegen das andere b stösst und dieselbe periodische Bewegung immer wieder erneuert. Die Stösse wiederholen und folgen sich mithin in nachstehender Ordnung: a. a. b. b, a. a. b. b, — Es ist aber mit denselben Elementen, ohne die Structur zu ändern, eine andere Art der Bewegung, von der ersteren verschieden, möglich; und in der That, wenn der Kohlenstoff das Atom a zuerst stösst, dann b und darauf das zweite a und das zweite b, so ist auch die Reihe, mit welcher sich die Stösse folgen, ganz verschieden, d. h.: a. b. a. b, a. b. a. b, — Eine dritte Bewegung a. b. b. a ist nicht möglich, weil sich nur die erste wiederholen würde, und zwar in der Reihe:

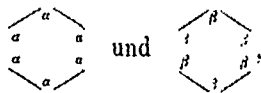


man trifft hierbei eine Phase von 4 Zeiteinheiten, mit welcher die Reihe a. a. b. b wiedergegeben ist, und welche mit der ersten Bewegung, die wir betrachtet haben, identisch ist.

Wählen wir als anderes Beispiel das Benzol:



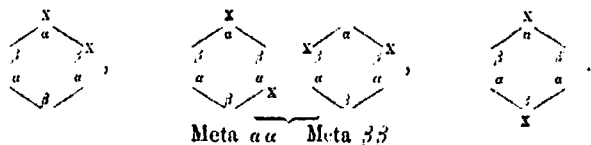
wenn wir die Bewegung der einzelnen Kohlenstoffatome betrachten und für die doppelte Bindung eine beschleunigtere Bewegung annehmen, d. h. dass zwischen zwei Kohlenstoffatomen die zwei Stösse consecutiv und untrennbar in einer Zeiteinheit ausgeführt werden, dann haben wir folgende Bewegung: In der ersten Zeiteinheit wird das Kohlenstoffatom C_6 die doppelten Stösse gegen C_1 ausführen (bezeichnen wir diese Bewegung mit (A)), in der zweiten Zeiteinheit wird es das Wasserstoffatom stossen (bezeichnen wir es mit (b)), in der dritten Zeiteinheit wird es das Kohlenstoffatom C_3 stossen (bezeichnen wir es mit (a)), so folgt und wiederholt sich die Bewegung in folgender Reihe: A . b . a , A . b . a , Es ist aber noch eine andere Bewegung möglich, und zwar: wenn nach dem doppelten Stoss (A), der einfache (a) folgt und zuletzt der Stoss (b), dann folgt und wiederholt sich die Bewegung so: A . a . b , A . a . b Es sind also die zwei Bewegungen A . b . a und A . a . b von einander verschieden, und können nicht, in Folge der Wiederholung, in einander umgewandelt werden; keine andere Art der Bewegung ist noch möglich ausser diesen zwei. Dieselbe Erscheinung haben wir bei jedem Kohlenstoffatom des Benzols, welches also zweierlei Bewegungen in sich schliesst (bezeichnen wir dieselben mit α und β). Es folgen hieraus entweder zwei verschiedene Benzole, oder nur ein einziges, welches aber die zwei Bewegungen gleichzeitig in sich einschliesst, z. B. die Kohlenstoffatome C_1, C_3, C_5 mit Bewegung α , die übrigen mit β . Die Differenz wird dann nur bei den Benzolderivaten zum Vorschein kommen, und zwar: entweder durch zwei verschiedene Benzolkerne:



oder durch einen einzigen Benzolkern, welcher aber zweierlei Arten von Kohlenstoffatomen enthält:



(gemischte Formel). Mit der ersten Annahme würde die Zahl der Stellungsisomeren doppelt so gross werden als diejenige, welche heute angenommen wird, was nicht sehr wahrscheinlich ist; mit der gemischten Formel dagegen wird die Zahl der Isomeren nicht viel vermehrt, so z. B. für die Bisubstitutionsprodukte werden mit der Kekulé'schen Formel 3 Stellungsisomere (1 Ortho, 1 Meta, 1 Para) vorausgesehen, mit der neuen Formel dagegen sind 4 Stellungsisomere (1 Ortho, 2 Meta und 1 Para) möglich, wie dies aus folgenden Schemata ersichtlich ist:



Uebrigens hat auch Körner¹⁾ nachgewiesen, dass man nach der Kekulé'schen Formel zwei metaisomere Bisubstitutionsprodukte annehmen muss. Die Isomeren nehmen bei den gemischten Substitutionsprodukten zu, es sind aber für die Motoisomerie mehrere andere Bedingungen erforderlich, welche, wie ich unten zeigen werde, den Ueberschuss der Isomeren und auch die Möglichkeit von zwei Benzolmonosubstitutionsprodukten ausschliessen.

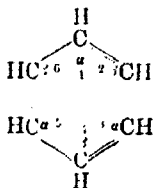
Man kennt die, seit mehreren Jahren andauernde Discussion über die Möglichkeit der Existenz von zwei Orthobisubstitutionsprodukten des Benzols, nach Kekulé'scher Formel und zwar ob die Stellung 2 wirklich gleich der Stellung 6 sei. Dieser Zweifel, welcher zuerst von A. von Baeyer²⁾ erhoben, und im Jahre 1869 zuerst von Körner (a. a. O.) als eine natürliche Folge der Auffassung der Kekulé'schen Benzolformel nachgewiesen wurde, ist später von

¹⁾ Giorn. di Scienze Natur. ed Econ. 1869, 5.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 120.

Ladenburg¹⁾ wiederholt und mit grosser Beharrlichkeit wieder aufgenommen worden. — Aber weder die Kekulé'sche Erklärung²⁾ über die Mobilität der Wasserstoffatome, noch diejenigen von V. Meyer und Anderen haben diese Frage in befriedigender Weise gelöst, und nur in letzterer Zeit scheint sich aus den Baeyer'schen Arbeiten etwas Licht über dieselbe zu verbreiten.

Bei unserer neuen motochemischen Benzolformel:



bei welcher die doppelten Bindungen nichts anderes als Bewegung (Energie) bedeuten, springt sofort in die Augen, wie das Kohlenstoffatom 2 ganz gleich dem 1 ist; beide besitzen dieselbe Lage gegenüber C₁, beide haben dieselbe Bewegung, beide erzeugen denselben Effect. Es ist also mit der Motochemie nachgewiesen, dass zwei Orthobisstitutionsprodukte nicht existiren können und damit bliebe die Kekulé'sche Constitutionsformel des Benzols noch bestehen.

Man kennt heute in der organischen Chemie viele sog. molekulare Umlagerungen, welche gewöhnlich erklärt werden durch die Annahme der Bildung eines intermediären Produkts, welches durch katalytische und autokatalytische Kräfte in ein der ursprünglichen Verbindung isomeres Produkt zersetzt wird, und die Theorie van't Hoff-Wislicenus bezüglich der Umwandlung von ungesättigten Verbindungen in die entsprechenden Stereoisomeren gründet sich sogar einzig und allein auf diese Annahme. Die Arbeiten vieler Chemiker³⁾ haben bewiesen, dass in der That diese molekularen Umlagerungen

¹⁾ Ann. Chem. 156, 265; 159, 24.

²⁾ Das. 162, 86.

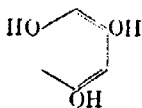
³⁾ A. Michael, dies. Journ. [2] 35, 21; 46, 269 u. s. w. — Anschütz, Ann. Chem. 254, 173. — V. Meyer, Ber. 21, 513; Ann. Chem. 250, 230, 240; Gazz. chim. ital. 19, 580. — Delisle, Ann. Chem. 269, 74. — Skraup, Monatsh. 12, 107. — Auwers, Ber. 25, 322s. — Tanatar, Ann. Chem. 273, 31.

gewöhnlich von anderen Ursachen herrühren (Licht, Wärme u. s. w.), und dass viele als intermediär angenommenen Produkte nie existirt haben und manche andere praktisch nicht existiren können. Die stereochemische Erklärung des angeblichen Platzwechsels einiger Atomgruppen im Molekül scheint mir auch nicht ganz natürlich und plausibel, wenn man bedenkt, dass durch sie sehr oft das immerhin der Existenz der Moleküle nöthige Gleichgewicht der Masse zerstört wird. Wenn man ferner den Studien Bischoff's¹⁾ Rechnung trägt, so scheint dieser Platzwechsel noch unwahrscheinlicher wegen Mangels an Platz im Molekül selbst, denn dieser ist schon von anderen Atomgruppen besetzt, die so angeordnet sind, dass sie den größtmöglichen Platz einnehmen, um das Maximum der Schwingungsweite ausführen zu können. Mit der Motochemie kann man dagegen alle diese Erscheinungen in einfachster Weise erklären, indem man die Aenderung der Bewegungen eines Atoms oder einer Atomgruppe annimmt, ohne Platzwechsel, also bei unveränderter Structur. — Ebenso erklärt die Motochemie in befriedigender Weise die Thatsache, dass die Verbindungen, welche eine doppelte Bindung enthalten, oft nicht sehr stabil sind und leicht Additions- und Oxydationsprodukte an der Stelle der doppelten Bindung geben. Wir haben schon gesehen, dass die doppelten Bindungen als eine Anhäufung der Energie betrachtet werden können, sodass folgerichtiger Weise bei den chemischen Erscheinungen die Reaction vorzugsweise da, wo mehr Energie vorhanden ist, stattfinden wird.

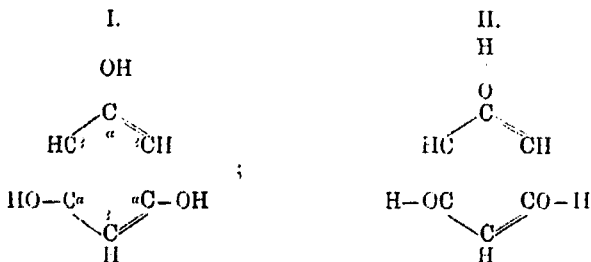
Eine andere wichtige Erscheinung, welche bis heute noch nicht in befriedigender Weise erklärt wurde, und darum verdient, besonders betrachtet zu werden, ist die, welche sich auf das Verhalten vieler Verbindungen bezieht, die einmal als Chinone, ein andermal als Hydrochinone und im Allgemeinen mit der Phenol- C.OH oder Ketongruppe CO reagieren. Auch hier giebt uns die motochemische Isomerie die leichteste Erklärung. Ich wähle das historisch wichtigste Beispiel; alle anderen ähnlichen Erscheinungen werden in entsprechender Weise ihre Erklärung finden. Das Phloro-

¹⁾ Ber. 24, 1085.

glucin, für welches auch A. v. Baeyer die Constitutionsformel



annimmt, verhält sich bald als Triketon, bald als Triphenol. Wenn wir die Bewegung im Atomcomplex $\searrow C.O.H$ betrachten, so sieht man, dass das Kohlenstoffatom in einem gewissen Moment das Sauerstoffatom stossen wird, nachdem das letztere schon das Wasserstoffatom, welches sich jetzt in der weitesten Stelle von $\searrow C.O$ befindet, zurückgestossen hat. Es ist klar, dass in diesem Moment die Verbindung als Keton sich verhalten wird. In dem Augenblick aber, in dem das Sauerstoffatom das Wasserstoffatom stösst, nachdem es vom Kohlenstoffatom an die weiteste Stelle zurückgestossen wurde, werden wir die Gruppe $-OH$ haben und natürlicher Weise wird die Verbindung als Phenol reagiren. Somit, je nach den physikalischen und chemischen Bedingungen, welche praktisch bekannt sind, wird die eine oder die andere Reaction eintreten, sodass wir das Phloroglucin mit den zwei folgenden motochemischen Strukturformeln bezeichnen können:



Die Formel I repräsentirt die Phenol-, die Formel II die Ketonverbindung. — Eine andere Erklärung dieser Erscheinung wäre die, dass einmal die 3 Kohlenstoffatome des Kerns mit OH-Gruppen, die Bewegung α , ein anderes Mal die Bewegung β ausführen, jedoch sollte in Folge hiervon die thatsächliche Scheidung der beiden Phloroglucine möglich sein.

Einer der wichtigsten Vortheile der Motochemie bei der Erklärung aller dieser Reactionen besteht darin, dass durch

sie keine der am sichersten bewiesenen chemischen Structurformeln irgend einer Verbindung verändert wird. So besteht z. B. eines der wichtigsten, unterscheidenden Merkmale der Benzolverbindungen gegenüber denen der aliphatischen Reihe in der grösseren Stabilität und Widerstandsfähigkeit der ersteren gegen kräftige chemische Reagentien; das wird im Allgemeinen der eigenthümlichen Structur des Benzols zugeschrieben, das mit seinem besonderen Kern ganz unberührt durch seine zahlreichen Derivate hindurchgeht. Mit der Motochemie wird diese Structur des Kerns immer intakt gelassen, was in vollkommener Harmonie mit den Eigenschaften aller Verbindungen dieser Klasse steht. Alle anderen bisher bekannten Hypothesen hingegen verändern häufig die Structur des Benzolkerns, um eigenthümliche chemische Reactionen zu erklären, sodass man fast sagen könnte, dass seine wichtigsten, diese Klassen unterscheidenden Eigenschaften nicht mehr existiren: eine Annahme also, welche in keiner Weise der Wirklichkeit entspricht. — Dass in der That die Structuränderung vieler jener Verbindungen oft nicht wahrscheinlich und mehrfach sogar unmöglich ist, geht sehr klar aus den zahlreichen Arbeiten, welche H. Goldschmidt¹⁾ und seine Schüler in den letzten Jahren ausgeführt haben, hervor. Es wird durch sie nachgewiesen, dass viele vermeintlich tautomere Verbindungen in keinem Moment ihrer Existenz eine veränderte Structur besitzen. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens derselben Verbindungen muss daher nicht mehr in einer Structuränderung oder einer molekularen Umlagerung gesucht werden, sondern in der verschiedenen Bewegung der Atome oder Atomgruppen, d. h. in der Motoisomerie.

Anwendung der Motochemie.

Die ungeheuer grosse Anzahl der bekannten Körper, die Unsicherheit über die wahre Constitution vieler derselben, die Unvollkommenheit und Ungenauigkeit, mit welcher manche beschrieben wurden, die bisweilen als unzulänglich sich erweisende Methode, durch welche viele Erscheinungen feiner

¹⁾ H. Goldschmidt u. J. Holm, Ber. 21, 1016. — H. Goldschmidt u. E. Molinari, das. S. 2557. — H. Goldschmidt, das. 22. 3109; 23, 258.

Natur mehreren Chemikern¹⁾ entgangen sind, bilden ebenso viele Schwierigkeiten der leichten Anwendung der Motochemie. Sie sieht auch eine gewisse Zahl neuer, bis heute unbekannter Isomeren voraus; das darf aber nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass auch viele andere Hypothesen zu demselben Ergebnisse führen. Nimmt man z. B. für das Pyridin die Körner'sche Constitutionsformel an, so sieht man 10 gemischte Bisubstitutionsisomere, 30 Tri-, 60 Tetra- und 120 gemischte Pentasubstitutionsisomere voraus, welche aber noch lange nicht alle dargestellt wurden.

Die Beobachtung der chemischen Erscheinungen führte mich zur Aufstellung einiger Regeln, welchen die Motochemie unterworfen ist. Sie werden sehr wahrscheinlich unvollkommen sein, aber ein eingehenderes Studium dieser Hypothese und die Discussion, welche sie vielleicht veranlassen wird, werden zu ihrer Vervollkommnung beitragen:

I. Wenn zwei Atome gleicher Elemente unter einander mit zwei oder mehr Valenzen gebunden sind, hat man Anhäufung von Energie, d. h. die zwei oder drei Stösse finden in einer Zeiteinheit statt (z. B. $>C=C<$; $-N=N-$; $-C\equiv C-$): dasselbe geschieht, wenn alle Valenzen eines Elements mit einem einzigen Atom eines anderen Elements mit höherer Werthigkeit gebunden sind (z. B. $>C=O$, $-C\equiv N$, $-N=O$ u. s. w.), was in vollkommenster Harmonie mit den wichtigsten Eigenschaften (grosse Reactionsfähigkeit) der Ketone, Nitrile u. s. w. ist, und sogar den Grund eines solchen charakteristischen Verhaltens erklärt.

II. Es ist klar, dass die Verbindungen, bei welchen die Motoisomerie möglich ist, wegen der Natur der sie zusammensetzenden Elemente nur eine der möglichen Bewegungen als normalen Zustand vorziehen werden und es äusserer, mehr oder weniger kräftiger Angriffe bedarf, um die Umwandlung in einen anderen isomeren Zustand hervorzurufen; immerhin unter der Bedingung, dass auch die innere Anordnung der Atomgruppen dazu

¹⁾ Z. B. bei dem Studium der Stereoisomeren, Ber. 20, 1509, 2766; 23, 2327 u. s. w.

günstig ist. So z. B. wenn in einer Verbindung das Radical, welches eine Motoisomerie zu verursachen im Stande wäre, von anderen, unter einander gleichen Radicalen gleichförmig umgeben ist, so werden diese auf das Radical in allen Richtungen eine gleichmässige Wirkung in der Weise ausüben, dass die ganze Verbindung überaus stabil wird und sogar eine Motoisomerie unmöglich macht. Es geht daraus hervor, dass für die Motoisomerie eine Asymmetrie der Atomgruppen, welche im Molekül enthalten sind, nothwendig ist, aber in viel weitgehenderer Weise, als dies bis heute angenommen wurde. Die Asymmetrie ist nicht nur von der Natur der Elemente abhängig, sondern auch von der Menge und der Valenz derselben. Nehmen wir z. B. an, dass die Atome aller Elemente dasselbe Volum besitzen, so folgt daraus, dass in einer Verbindung C. a. b. c. d oder C. b. b. a. c oder C. a. a. a. b etc., wo a. b. c. d einfache einwerthige Atome vorstellen, eine Asymmetrie der Qualität der Elemente vorhanden sein wird, nicht aber der Quantität (auf Volum bezogen), nicht der Valenz, immerhin unter Annahme der gleichmässigen Vertheilung im Raum, wie beim regulären Tetraëder. In jenen Verbindungen wird also eine enantiomorphe Isomerie, aber keine Motoisomerie möglich sein. Die Wichtigkeit der Valenz tritt noch besser hervor, wenn man annimmt, dass trotzdem zwei Atomgruppen dieselbe Atomzahl enthalten, sie nichts desto weniger eine Asymmetrie im Molekül bewirken können, wenn die Summe der Valenzen der Atome in beiden Gruppen verschieden ist, z. B. in: $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $>\text{N.OH}$ etc.; sie werden also verschiedene Einflüsse auf eine bestimmte Atomgruppe ausüben. —

Ich glaube ferner, dass diese weiter ausgreifenden Ansichten über die Asymmetrie im Allgemeinen auch sehr nützlich sein könnten bei der Erklärung des anormalen optischen Verhaltens (Inactivität) vieler Verbindungen, welche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten.

III. Sind in einer Verbindung mehrere der Motoisomerie fähige Atomgruppen enthalten, so werden alle ihre Bewegung ändern müssen, auch wenn nur eine derselben, veranlasst durch äussere geänderte Zustände, ihre Bewegung ändert; sind jene Gruppen ähnlicher Natur in gerader Zahl

vorhanden, so kann eventuell die Hälfte in einem Sinne und die andere Hälfte in anderem Sinne sich bewegen.

Mit dem griechischen Buchstaben μ , vor den Namen oder die Formel gesetzt, kann man leicht eine motoisomere Verbindung unterscheiden.

Ich werde jetzt einige praktisch wichtige Fälle betrachten, welche bis heute durch die verschiedensten Hypothesen erklärt wurden, durch die Motochemie aber alle unter derselben Regel zusammengefasst werden, werde jedoch hierbei viele specielle oder nebensächliche Fälle übergehen, es Jedem überlassend, diese neue Hypothese auf specielle Erscheinungen, welche ihn näher interessiren, anzuwenden.

Oxime. Ich nehme in allen diesen Verbindungen die Gruppe $>C \ N.OH$ an, weil sie in den letzten Jahren durch die Arbeiten von Auwers und V. Meyer¹⁾, von Goldschmidt²⁾, Hantzsch³⁾, Minunni und Carselli⁴⁾ nachgewiesen wurde, und weil auch Claus und Beckmann dieselbe Gruppe für mehrere Verbindungen annehmen. Das Benzilmonoxim, $C_6H_5-CO-\overset{\ddagger}{C}-C_6H_5$, lässt zwei Motoisomere voraussehen.

N.OH

wenn man das an Stickstoff gebundene Kohlenstoffatom betrachtet, bei welchem zweierlei Bewegungen möglich sind. Es kann in der That in den zwei ersten Zeiteinheiten die zwei seitlichen Kohlenstoffatome stossen, und in den zwei anderen Zeiteinheiten das Stickstoffatom. Man hat aber eine andere Bewegung, wenn die Stösse abwechselnd zwischen Stickstoff und Kohlenstoff geschehen. Wir wollen ein für alle Mal die Stösse zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff mit a, zwischen Kohlenstoff und Stickstoff mit b bezeichnen. Die zwei Bewegungen kann man so ausdrücken: I. a. a. b. b, II. a. b. a. b. Andere Bewegungen sind nicht möglich und in der That sind auch nur 2 Monoxime bekannt.

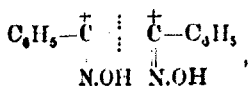
¹⁾ Ber. 21, 758; 22, 537, 1591, 1996; 23, 3539; 24, 3267 etc., ferner: Auwers, Die Entwickl. d. Stereochem. 1890 u. Ber. 26, 788.

²⁾ Ber. 22, 3101; 23, 2179; 24, 2552.

³⁾ Das. 24, 36, 1192, 3514 etc.

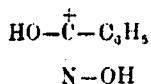
⁴⁾ Gazz. chim. italian. 21, 1891. S. 136; 22, 1592.

Für das Benzildioxim sind 3 Motoisomere möglich:

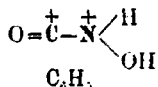


und zwar I und II wie für das Monoxim und ein drittes, wenn eine Hälfte des Moleküls nach I und die andere Hälfte nach II sich bewegt. Sehr wahrscheinlich wird dies letztere Oxim, mit gemischter Bewegung, das weniger beständige sein. Auch hier wird die theoretische Voraussetzung durch die Praxis bestätigt.

Bei der Benzhydroxamsäure von der Formel:

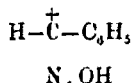


(es sei c = Stoss zwischen C und O) sind 3 Motoisomere möglich, und zwar: I. a. b. b. c, II. a. c. b. b, III. a. b. c. b; nimmt man dagegen für dieselbe die Formel:



an, so sind 2 Motoisomere möglich, weil dann die zwei Stösse gegen Sauerstoff (nach Regel I) untrennbar und in einer Zeiteinheit geschehen, wir haben also: I. a. (c. c). b, II. a. b. (c. c). In ähnlicher Weise kann man die 2 motoisomeren Oximidobernsteinsäureäther von Ebert und Piutti erklären.

Für das Benzaldoxim sollten, wenn man die Constitutionsformel:

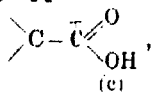


annimmt, 3 Motoisomere möglich sein (d = Stoss zwischen C und H): I. a. b. b. d, II. a. d. b. b, III. a. b. d. b; bisher sind nur 2 Isomere bekannt. Verfolgt man aber die Arbeiten Beckmann's¹⁾ und Goldschmidt's²⁾ sowie die über dieselben entstandene Polemik näher, so überzeugt man sich leicht, dass die Existenz eines dritten Benzaldoxims sehr wahrscheinlich ist. Mit der Motochemie kann man auch die Thiophenaldoxime und Furfuraldoxime von Gold-

¹⁾ Ber. 22, 429, 514, 1533, 1996; 23, 3331 etc.

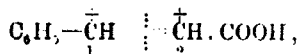
²⁾ Das. 22, 3101; 23, 2179; 24, 2552.

bei welchen 2 Bewegungen möglich sind: I. A.d.a. II. A.a.d, ausserdem die Carboxylgruppe:

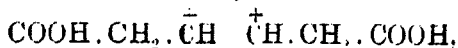


welche ebenfalls 2 Bewegungen haben kann: I. a.c.(c.c), II. a.(c.c).c. In dieser Weise lassen sich die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure und die der ihnen ähnlichen Derivate, sowie die Isomerie von Eruka- und Brassidinsäure¹⁾ sehr leicht erklären.

Die drei von Liebermann (a. a. O.) dargestellten isomeren Zimmtsäuren:



können weder mit der Structurtheorie, noch mit der Stereochemie erklärt werden, während sie ihre Rechtfertigung durch die Motochemie leicht finden. In der That, die zwei Kohlenstoffatome C₁ und C₂ können die 2 Bewegungen I und II geben, und entsprechen somit zwei Motoisomeren. Man kann aber ausserdem auch annehmen, dass ein Theil des Moleküls mit C₁ die Bewegung I, und der andere Theil mit C₂ die Bewegung II besitze, in ähnlicher Weise wie bei dem Benzildioxim; hiermit wäre das Vorhandensein eines dritten Motoisomeren gerechtfertigt. — Auch die sehr wahrscheinliche Existenz von zwei isomeren Hydromuconsäuren,



auf welche A. v. Baeyer und Rupe²⁾ aufmerksam gemacht haben, die auch aus den Versuchen Ostwald's³⁾ hervorgeht, ist leicht zu verstehen.

Die Hydrophthal- und Hydroterephthalsäuren, welche von A. v. Baeyer⁴⁾ dargestellt und studirt wurden, und zwar die sogenannten malenoiden und fumaroiden Isomeren sind leicht durch die Motochemie zu erklären, weil zwei Carb-

¹⁾ A. Holt, Ber. 25, 1690.

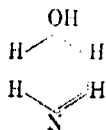
²⁾ Ann. Chem. 256, 15.

³⁾ Dies. Journ. 2) 31, 460.

⁴⁾ Ann. Chem. 245, 103; 251, 257; 256, 1; 258, 1; 266, 169; 269, 145.

oxylgruppen, welche zwei verschiedene Bewegungen haben können, vorhanden sind. Betrachtet man ferner die cyclischen Verbindungen, in welchen in demselben Kerne zwei gleiche, der Motoisomerie fähige Gruppen vorhanden sind, so tritt Motoisomerie erst dann ein, wenn diese Gruppen an Kohlenstoffatome gebunden sind, welche in vier Zeiteinheiten sich bewegen (d. h. keine doppelte Bindungen besitzen). Man kann folglich nun sich sehr leicht erklären, wie für die $\Delta^{2,5}$, Δ^2 und Hexahydroterephthalsäuren, sowie für die $\Delta^{3,5}$, Δ^4 , Δ^3 und Hexahydrophthalsäuren eine Motoisomerie möglich ist, während für die 12 anderen Structurisomeren keine Motoisomerie vorhanden ist.

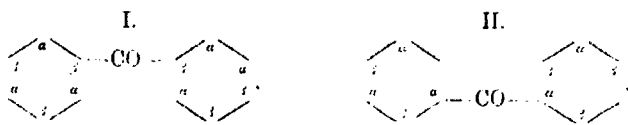
Ketone und ähnliche Verbindungen. In derselben Weise, wie die zwei Phloroglucine, kann man auch die Succinylbernsteinsäureäther, die Dioxychinondihydrodicarbonsäureäther und Hydrochinondicarbonsäuren erklären, sowie das Pyridon:



und analoge Körper, ohne damit die Structur des Pyridinkerns, welche für das erste Mal von Körner¹⁾ vorgeschlagen wurde, zu ändern. Der Thioharnstoff kann auch zwei Motoisomere

geben, wenn man die Formel $+C \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \text{SH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ annimmt. Die zwei

isomeren Benzophenone können so erklärt werden, dass in einem Fall der Ketonkohlenstoff an Kohlenstoffatome der beiden Benzolkerne, welche dieselbe Bewegung β haben, gebunden gedacht wird, im andern Fall an solche, welche dieselbe Bewegung α haben:



¹⁾ Giorn. di scienze Natur. ed Econ. Palermo 1869. 5.

In analoger Weise erklären sich die zwei, vor Kurzem von Schall¹⁾ dargestellten motoisomeren Carbodiphenylimide: I. $C_6H_5-N=C=N-C_6H_5$, II. $C_6H_5-N=C=N-C_6H_5$ und so viele andere Verbindungen, welche unter den Namen Tautomere oder Stereoisomere bekannt sind.

Mehrere Chemiker²⁾ meinen, dass die Acetessigsäure in zwei Modificationen existirt. Mit der Motochemie kann man das verschiedene Verhalten dieser Säure leicht erklären, ohne eine unwahrscheinliche Structurverschiedenheit annehmen zu müssen. Es genügt, die zwei möglichen Bewegungen der Carboxylgruppen in Betracht zu ziehen.

Anorganische Chemie. — Heteromorphie: Die Verbindungen, welche dieser Klasse angehören, haben die Fähigkeit, in wesentlich verschiedenen Formencomplexen zu krystallisiren. Man hat diese Erscheinung in verschiedener Weise zu erklären versucht; ich glaube aber, dass man mit Hilfe der Motochemie leicht zu einer einheitlichen Erklärung kommen

wird. So z. B. beim Eisensulfat $+S \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Fe}$ sieht man

sofort, dass der Schwefel in 4 Zeiteinheiten die 4 Sauerstoffatome in zweierlei Weise stossen kann, und das entspricht wahrscheinlicher Weise den zwei Krystallformen (rhombische und monokline). Auch für das Calciumcarbonat, wenn wir

die Formel $C \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Ca}$ annehmen, kann die rhombische und hexagonale Form erklärt werden. Ebenso lässt sich wenn wir

für die Titansäure folgende Constitution $\begin{array}{c} \text{Ti} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \\ \text{Ti} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \end{array}$ annehmen, der

Trimorphismus dieser Verbindung erklären.

Bevor ich zum Ende komme, möchte ich noch erwähnen.

¹⁾ Ber. 25, 2680.

²⁾ Th. Zincke, Ber. 17, 3030; Nef, Ann. Chem. 266, 52; Freer, dies. Journ. [2] 45, 414.

dass mit der Motochemie viele thermochemische Erscheinungen, durch welche sich mehrere sogenannte Stereoisomere unterscheiden, leicht erklärt werden, während dieselben mit der Stereochemie nicht in Harmonie zu bringen sind. Es ist ja leicht begreiflich, dass bei zwei verschiedenen Bewegungen derselben Verbindung verschiedene Energiegrössen in Anspruch genommen werden können, was aber nicht bei der einfachen Stellungsänderung der Fall sein wird. Die Untersuchungen Louguinine's¹⁾ und Stolmann's²⁾ bestätigen vollkommen diese Hypothese, und die Schlüsse, zu welchen Tanatar³⁾ bei dem Studium der Fumar- und Maleinsäure gekommen ist, finden ihre glänzende Deutung in der Motochemie.

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht umhin, dem Herrn Prof. Körner meinen besten Dank auszusprechen für das viele historisch wichtige, litterarische Material, welches er mir mit so grosser Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellt hat.

Mailand, Organ.-chem. Laborat. d. Landwirthschaftlichen Hochschule, Mai 1893.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXIV. Zur Kenntniss des Chinolins und seiner Derivate;

von

Ad. Claus.

Im Folgenden beginne ich die Zusammenstellung einer Reihe von Untersuchungen, welche zum Theil schon vor 3 und 4 Jahren ausgeführt sind, zum Theil gegenwärtig noch fortgesetzt werden. Es sind diese Untersuchungen zunächst hervorgegangen aus dem Bedürfniss, die einfachsten Derivate des Chinolins, über deren Eigenschaften und Beziehungen bis-

¹⁾ Compt. rend. 106, 1289; 1889 (Osipoff).

²⁾ Dies. Journ. [2] 40, 341—346.

³⁾ Ann. Chem. 273, 54—55.

her nicht selten noch ganz widersprechende Angaben vorlagen genau zu definiren und an ihnen die verschiedenen Substitutionsvorgänge zu verfolgen, um damit eine sichere Grundlage für die Ableitung allgemeiner Regeln und Gesetzmässigkeiten in Beziehung auf die Orientirungsfolge am Chinolinkern zu gewinnen. — In erster Linie sind es die gebromten Chinoline¹⁾, von denen bei diesen Studien ausgegangen wurde, und wie schon aus den einzelnen, bereits früher in diesem Journal namentlich über die Dibromchinoline veröffentlichten Arbeiten²⁾ hervorgeht, wurde ein Hauptgewicht darauf gelegt, die mehrfach substituirtten Abkömmlinge des Chinolins möglichst aus allen einfacheren Verbindungen, aus denen sie sich ableiten lassen, herzustellen und, soweit überhaupt ausführbar, daneben auch noch durch directe Synthese aus den entsprechenden Anilinabkömmlingen aufzubauen.

So sind z. B. die Tribromchinoline meistens von allen drei Monobrom- und in der Regel von mindestens je zweien der verschiedenen, jedem zu Grunde liegenden Dibrom-Chinolinen aus und zum Theil auch aus den entsprechenden Tribromanilinen direct dargestellt worden, so dass für die Richtigkeit der Definition dieser Verbindungen jeder Zweifel ausgeschlossen sein dürfte. Dabei haben sich namentlich zur Einführung von neuen Halogenatomen an den stickstofffreien Ring des Chinolins die Nitroprodukte von grosser Anwendbarkeit gezeigt, insofern sie einerseits meist leicht und glatt rein zu erhalten sind und andererseits gerade Umsetzungen über Amido- und Diazo-Verbindung in den meisten Fällen sich gut zugänglich erweisen; doch haben sich auch die Sulponderivate in verschiedenen Fällen für die Darstellung höher gebromter Chinoline als schätzenswerthe Ausgangsmaterialien bewährt. Hingegen haben die an den Benzolring des Chinolins gebundenen Hydroxylgruppen sich für den Austausch gegen Halogen unter der Einwirkung von Halogenphosphor-Verbindungen durchaus unfähig gezeigt, während diese Hydroxylreste bei der energischen Einwirkung von

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 337; 39, 301; 40, 375, 445; 41, 41; 42, 233 u. a.

²⁾ Das. 40, 387; 42, 234.

Zinn und Salzsäure glatt durch Wasserstoff ersetzt werden. Für die Reactionen derjenigen Hydroxylreste, welche im Chinolin an den Pyridinring angelagert sind, dürften die eingehenderen Untersuchungen noch mancherlei Ueberraschungen versprechen.

Im Allgemeinen betrachtet, gestalten sich die Orientierungsbeziehungen bei den Substitutionsreactionen des Chinolins namentlich dadurch besonders complicirt, wenigstens bedeutend complicirter, als wir es am Benzolkern nicht nur, sondern auch bei den Naphtalinderivaten zu beobachten gewohnt sind, — dass von den einfachsten Fällen an schon die Natur des einzuführenden Substituenten selbst für die Orientierungsfolge in Betracht kommt und unter Umständen von ausschlaggebender Bedeutung ist. Es geht das so weit, dass nicht nur solche Gruppen von ausgesprochen elektronegativem Charakter, wie Nitro- oder Sulfon-Gruppen, unter sonst gleichen Umständen einer ganz anderen Substitutionsregelmässigkeit folgen, wie die Halogene, sondern dass Chlor und Brom unter einander einen ganz prägnanten Unterschied in ihrem Verhalten bei der Substitution zeigen. Bei der Substitution des einfachen Chinolins treten Nitro- und Sulfon-Reste immer nur an den stickstofffreien Ring, so dass wir Chinolinderivate, welche einen dieser Reste am Pyridinring gebunden enthielten, bis heute nicht kennen. Beim Bromiren des Chinolins dagegen tritt das erste Bromatom stets an den Pyridinring, und diese Vorliebe des Broms für die γ -Stellung im Chinolin zeigt sich als eine so dominirende, dass auch bei den meisten Chinolinderivaten, so lange die γ -Stelle noch nicht anderweitig besetzt ist, wenn nicht ganz bestimmte Gegeneinflüsse zur Geltung kommen, der Eintritt des ersten, auf dem Wege der Substitution eingeführten Bromatoms gerade an dieser Stelle erfolgt. Im Gegensatz zu diesen Thatsachen ist es bezeichnend, dass trotz jahrelanger Bemühungen und trotz der vielseitigsten Versuche es nicht möglich gewesen ist, das entsprechende γ -Chlorchinolin darzustellen, wie denn auch sonst noch mancherlei in neuerer Zeit von uns gemachte Beobachtungen keinen Zweifel darüber lassen, dass für die substituierende Einführung in das Chinolin

und seine Derivate Chlor und Brom nicht denselben Gesetzmässigkeiten unterworfen sind.

Neben diesem Einfluss jedoch, den die Natur und der Charakter der eintretenden Substituenten selbst darauf ausübt, welche Stelle von ihnen eingenommen wird, tritt nun nicht etwa die Bedeutung, welche die bereits vorhandenen Substituenten auf die Orientirung der neu eintretenden haben, ganz oder immer zurück. Nur gestalten sich auch in dieser Beziehung die Verhältnisse für das Chinolin wieder weit complicirter und weniger übersichtlich, insofern allgemeinere Regelmässigkeiten, wie sie für die Verbindungen des einfachen Benzolkernes gelten und wie wir sie auch in der Naphtalinreihe zum Theil noch finden, hier mehr und mehr zurücktreten. — So wird z. B. durch den Umstand, dass am Benzolring des Chinolins bereits Bromatome vorhanden sind, für den Bromirungsvorgang wesentlich nichts geändert: So lange die γ -Stelle mit Wasserstoff verbunden, also substituierbar ist, tritt an dieser Stelle die Bromirung ein und dafür scheint es auch ohne Bedeutung zu sein, welche Stellen des Benzolringes von Brom besetzt sind, denn wir haben aus dreien der 4 möglichen b-Tribromchinoline mit Leichtigkeit die zugehörigen Tetrabromchinoline, welche das vierte Bromatom in γ -Stellung enthalten, dargestellt. — Ist dagegen Hydroxyl in das Chinolin benzolseitig eingetreten, dann ist für den Verlauf der Bromirung dadurch ein vollständiger Umschwung bewirkt: Für das Orthosowohl, wie für das Para-Oxychinolin habe ich gemeinschaftlich mit Howitz¹⁾ durch besondere Versuche nachgewiesen, dass für die Einführung des ersten Bromatoms die Orientirung, wie sie Chinolin zeigt, vollkommen ausgelöscht ist, dass in beiden Oxychinolinen das erste Bromatom nicht in die γ -Stellung tritt, sondern der Orientirung durch das Hydroxyl folgt und die von diesem in beiden Fällen bestorientirte ana-Stellung einnimmt. In diesem Vorgang stimmt für die beiden genannten Oxychinoline die Bromirung mit der Chlorirung in der Hauptsache durchaus überein und das Gleiche gilt auch noch für die Einführung eines zweiten

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 439.

Halogenatomes insofern, als auch dieses, einerlei ob es Brom oder Chlor sein mag, nicht in die γ -Stellung gelangt.

Ein wesentlicher Unterschied für die Substitution von Brom oder Chlor tritt aber bei der Einführung des dritten Halogenatomes hervor. Wenigstens für das o-Oxychinolin haben wir neuerdings mit aller Bestimmtheit nachgewiesen, dass das auf diesem Wege der directen Substitution sowohl, wie auch aus der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure unter der Einwirkung von Bromphosphor entstehende Tribrom-o-oxychinolin das dritte Bromatom in γ -Stellung enthält, während ein entsprechend zusammengesetztes Trichlor-o-oxychinolin, welches ein γ -ständiges Chloratom enthielte, nicht erhalten werden kann. Denn das beim directen Chloriren sich bildende Trichlor-o-oxychinolin enthält alle drei Chloratome benzolseitig gebunden und aus der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure konnte durch Einwirkung von Chlorphosphor ein Trichlor-o-oxychinolin bislang überhaupt nicht erzielt werden, vielmehr werden bei gesteigerter Einwirkung des Chlorphosphors sogleich nur höher gechlorte Produkte des o-Oxychinolins erhalten.

In diesem Fall also, wo es sich um die substituierende Einführung von Brom handelt, ist der orientirende Einfluss, welchen eine bereits in der Orthostellung des Chinolins befindliche Hydroxylgruppe ausübt, nicht gleichnamig mit dem Einfluss eines in derselben Stellung befindlichen Bromatomes. Anders wird das Verhältniss, wenn es sich um die Einführung eines Sulfonylrestes handelt, da tritt dieser Unterschied in der orientirenden Wirkung von Hydroxyl und Brom nicht in Erscheinung, sondern in übereinstimmendem Sinn wird einerseits nur die o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure, andererseits die o-Bromchinolin-ana-sulfonsäure gebildet. — Wieder anders gestaltet sich die Sachlage, wenn der bereits in der o-Stellung des Chinolins vorhandene Substituent eine Sulfonylgruppe ist und es sich um die substituierende Einführung eines Bromatomes handelt. In diesem Fall sind beide Möglichkeiten der Substitution, sowohl benzolseitig, wie pyridinseitig, gegeben und es hängt nur von den Versuchsbedingungen ab, unter denen die Bromirung ausgeführt

wird, ob p-Bromchinolin-o-sulfonsäure, oder γ -Bromchinolin-o-sulfonsäure als Produkt aus der Bromirungsreaction hervorgeht.

Wie schon aus diesen wenigen Beispielen zu ersehen ist, wird man sich wohl auf ein recht in das Einzelne gehendes Studium möglichst vieler und vielseitiger Verhältnisse gefasst machen müssen, um einen einigermaßen sicheren und umfassenden Ueberblick über diese mannigfachen Beziehungen zu gewinnen, bei denen die Eigenschaften des basischen Ringstickstoffs die Pyridinnatur des Chinolins bei bestimmten Reactionen ebenso deutlich erkennen lassen, wie sie bei anderen Vorgängen durch Anklänge an die Anilinbeziehung, in welcher das Stickstoffatom andererseits zu dem Benzolring steht, getrübt erscheinen und unter bestimmten Umständen sogar den Eigenthümlichkeiten des Doppelringsystems gegenüber fast vollkommen zurtücktreten. — Von ausführlicheren Betrachtungen ziehe ich es vor zunächst noch abzusehen, wenigstens solange noch nicht das experimentelle Material der Hauptsache nach zur Veröffentlichung gelangt ist.

CXXV. o-Chlorchinolin:

von

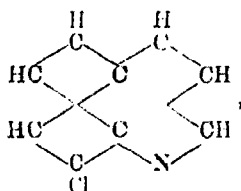
Ad. Claus und M. Schölller.¹⁾

Diese bisher noch nicht bekannte Verbindung haben wir nach der gewöhnlichen Methode synthetisch aus o-Chloranilin durch Behandeln mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol dargestellt. Dazu ist zu bemerken, dass bei der Leichtigkeit, mit welcher das o-Chloranilin in hervorragendem Maasse verharzender Zersetzung anheimzufallen pflegt, möglichst jede stürmische Einwirkung schon von vornherein beim Zusammenbringen mit der Schwefelsäure, wie überhaupt während des ganzen Verlaufs der Umsetzung zu vermeiden ist. Nach beendigter Reaction, die bei Anwendung von 25 Grm. Chloranilin etwa 3 Stunden zu ihrer Vollendung in Anspruch

¹⁾ Max Schölller. Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1890.

nimmt, wird das nach dem Uebertreiben des Nitrobenzols in üblicher Weise durch Fällen der sauren Lösung mit Kali und Destillation mit Wasserdampf gewonnene basische Oel, um die letzten Spuren von unverändertem Chloranilin vollständig zu entfernen, in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat niedergeschlagen und einige Zeit als chromsaures Salz auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Wiederabscheiden der Base aus dem gereinigten Salz durch ein Alkali wird dieselbe zunächst wieder mit Wasserdampf übergetrieben und sodann nach dem Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen. — Das o-Chlorchinolin siedet bei 288° und von diesem so gereinigten Produkt wurden bei gut verlaufenem Process aus 25 Grm. o-Chloranilin in der Regel 16 Grm., d. i. $50\frac{0}{100}$ der theoretischen Ausbeute erhalten.

Das o-Chlorchinolin:



ist im reinen Zustand ein nahezu farbloses, in dickeren Schichten gelbes Oel, das sich am Licht und an der Luft schnell bräunt; Es siedet, wie gesagt, bei 288° constant, und wird auch beim Abkühlen auf -20° nicht fest.

	Berechnet für C_9H_6ClN :	Gefunden:
C	66,25	66,1 „
H	3,65	3,9 „
Cl	21,46	21,5 „

Das o-Chlorchinolin ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc. reichlich löslich und wird auch von verdünnten Säuren leicht aufgenommen. In Wasser ist es merklich löslich, so dass es bei der Kostbarkeit des Präparates sich immerhin lohnt, nach dem Uebertreiben der Base mit Wasserdampf die stets reichlichen Mengen Destillationswasser mit Aether, Chloroform oder dergleichen auszuziehen. — Da die Beschaffung grösserer Mengen von ganz reinem o-Chloranilin wenigstens damals noch, als wir diese Untersuchung ausführten, mit grossen Umständen verbunden

war, so haben wir, wie übrigens schon früher¹⁾ angedeutet, zeitweise unser Augenmerk darauf gerichtet, das rohe, durch die p-Verbindung noch wesentlich verunreinigte o-Chloranilin für die Synthese zu verwenden und dann das erhaltene Gemisch von o- und p-Chlorchinolin zu trennen. Nach unserer Erfahrung ist das Letztere, wenn auch möglich, jedenfalls nicht vortheilhaft. Es eignen sich dazu, soweit wir die Salze untersucht haben, nur das weinsaure und das salpetersaure Salz, die übrigen Salze²⁾ von o- und p-Chlorchinolin zeigen zu wenig Unterschied in ihren Löslichkeitsverhältnissen. — Löst man das Gemisch der beiden Isomeren in dem 30fachen Gewicht Alkohol auf und fügt sodann, so lange eine Ausscheidung schnell erfolgt, conc. Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, hinzu — so fällt zuerst fast das reine p-Chlorchinolin als Nitrat aus, während bei dieser Verdünnung das salpetersaure Salz des o-Chlorchinolins in Lösung bleibt und zum Theil erst nach einiger Zeit auskrystallisirt. Wenn man also die Verhältnisse richtig trifft, d. h. zur richtigen Zeit abfiltrirt, so erhält man aus der Mutterlauge durch Eindampfen ein Salz, das die Hauptmenge der o-Chlorverbindung enthält und nach mehrmaligem Umkrystallisiren zu dem reinen, bei 288° siedenden o-Chlorchinolin führen kann. Immerhin ist das Letztere nicht so ganz einfach zu erreichen.

Von der Reinheit und Einheitlichkeit unseres o-Chlorchinolins haben wir uns auf zwei Wegen durch besondere Versuche in einwandfreier Weise überzeugt. — Einmal nämlich wurde eine grössere Menge der bei 288° siedenden Base in mehreren Fractionen als Platindoppelsalz gefällt: Jede der Fractionen wurde für sich zerlegt und führte wieder zu derselben Base, welche nicht nur wieder bei 288° siedete, sondern auch beim Nitriren in allen Fractionen das gleiche, bei 144° schmelzende Nitroprodukt lieferte. — Diesem Nitroderivat, welches unten näher beschrieben ist, wurde andererseits nach Feststellung seiner Homogenität wieder

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 395.

²⁾ Nach neueren Beobachtungen dürften übrigens auch die chromsauren Salze eine passende Form für die Trennung repräsentiren.

die Nitrogruppe entzogen, d. h. durch Wasserstoff ersetzt: Dabei wurde genau wieder die ursprüngliche Base vom Siedepunkt 288° erhalten.

Endlich haben wir o-Chlorchinolin noch auf einem anderen Weg aus der Chinolin-o-sulfonsäure erhalten. Wird ein scharf getrocknetes Gemisch dieser Säure mit ihrem doppelten Gewicht Chlornatrium der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man als Destillat ein braunes Oel, aus dem sich reines o-Chlorchinolin vom Siedep. 288° gewinnen lässt. Allerdings sind die Ausbeuten sehr geringe, so dass diese Art der Entstehung wohl nur ein theoretisches Interesse beanspruchen kann.

Das salzsaure o-Chlorchinolin ist in Wasser ausserordentlich leicht und auch in Alkohol reichlich löslich. Es krystallisirt aus der fast vollständig eingedampften Lösung in farblosen Nadeln, die entweder zu rosettenartigen Gruppen aneinandergelagert sind, oder in der Regel eine strahlige Masse bilden. Sie schmelzen im Krystallwasser bei 96°—97°, nach dem Trocknen im Trockenschrank gegen 176°, doch ist ein scharfer Schmelzpunkt nicht immer zu beobachten.

Das Platindoppelsalz: $[C_9H_6ClN.HCl]_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, fällt aus der salzsauren Lösung der Base in Form eines orangegelben, krystallinischen Niederschlags. Derselbe kann aus heisser Salzsäure umkrystallisirt werden und liefert dann kleine, gelbe Nadeln, welche nach Abgabe des Krystallwassers bei 295° unter Zersetzung schmelzen.

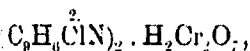
	Berechnet:	Gefunden:
H ₂ O	4,65	5,01 %
Pt	26,6	26,7 „

Das Platindoppelsalz erleidet beim Auswaschen mit Wasser oder mit Alkohol nicht Zersetzung.

Das salpetersaure o-Chlorchinolin ist gleichfalls in Alkohol ziemlich, in Wasser sehr leicht löslich. Seine Lösungen, ebenso wie die des salzsauren Salzes, können zur Trockne eingedampft werden, ohne Dissociation zu erfahren. Es bildet dann meist eine aus Nadeln bestehende strahlig-

krystallinische Masse, die bei 86°—87° im Krystallwasser schmilzt.

Das chromsaure o-Chlorchinolin:



fällt aus der Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz einer Lösung von Kaliumbichromat in der Wärme als rothes Oel nieder, das beim Erkalten bald zu einer rothgelben Krystallmasse erstarrt. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der letzteren Lösung in glänzenden, orangefarbenen Blättchen. Dieselben fangen beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen gegen 155° an zu erweichen und schmelzen bei 160°—161° unter Schwärzung. Bei fortgesetztem Erhitzen erfolgt vollkommene Zersetzung unter lebhaftem Aufschäumen.

o-Chlorchinolin-Jodmethylat: $C_9H_6\overset{2}{Cl}N \cdot CH_3J$. — Diese Verbindung entsteht schon in der Kälte, wenn man die Componenten einige Zeit im geschlossenen Gefäss stehen lässt, leichter, wenn man 1—2 Stunden lang auf 100°—110° erhitzt. — Die auf die gewöhnliche Weise gereinigte Verbindung ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Sie krystallisirt in gelben, harten Nadeln und kurzen Prismen, welche bei 165° unter Dunkelfärbung schmelzen; bei fortgesetztem Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz, offenbar unter Dissociation und liefert im oberen, kälteren Theil des Röhrchens einzelne gelbe, zunächst noch flüssige, klare Oeltröpfchen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. — Die Krystalle sind wasserfrei.

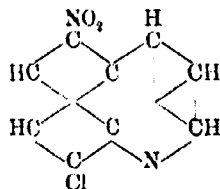
	Berechnet:	Gefunden:
J	41,54	40,94 %.

o-Chlorchinolin-Chlormethylat: $C_9H_6\overset{2}{Cl}N \cdot CH_3Cl$. durch Umsetzung des Jodmethylates mit Chlorsilber dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich und liefert nach fast vollständigem Eindampfen der wässrigen Lösungen eine ausfarblosen Platten und flachen Prismen gebildete Krystallmasse, die bei 140° schmilzt. — Durch Versetzen der heissen wässrigen Lösung mit Platinchlorid fällt

das Platindoppelsalz: $[\text{C}_6\text{H}_5\overset{2}{\text{ClN}}\cdot\text{CH}_3\text{Cl}]_2\cdot\text{PtCl}_4$ in Form eines schweren, gelben, aus kleinen Kryställchen bestehenden Niederschlags aus, der unter Zersetzung bei 248° schmilzt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	25,43	25,3 %.

ana-Nitro-o-chlorchinolin:



Das o-Chlorchinolin wird im Allgemeinen leicht nitriert, liefert aber unter den verschiedensten Umständen der Einwirkung, sei es von Salpetersäure, oder Salpeterschwefelsäure stets nur ein und dasselbe¹⁾ Mononitroprodukt, welches, wie der im Folgenden beschriebene Stellungsnachweis ergeben hat, die Nitrogruppe in der ana-Stellung enthält. — Das ana-Nitro-o-chlorchinolin ist in Wasser unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol, wird aber von heissem Alkohol, wie von Aether leicht aufgenommen und krystallisirt in farblosen dünnen Nadeln, welche bei 144° schmelzen. Fällt man die alkalische Lösung, oder die Lösung in conc. Salpetersäure etc. mit Wasser, so erhält man voluminöse, aus haarfeinen Nadelchen bestehende Niederschläge, die sich zu einem Filz zusammendrücken.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	17,03	17,30 %.

Das Platindoppelsalz: $[\text{C}_6\text{H}_5(\overset{5}{\text{NO}_2})\overset{2}{\text{ClN}}\cdot\text{HCl}]_2\cdot\text{PtCl}_4$, wird dadurch erhalten, dass man die heisse Lösung des Nitrochlorchinolins in alkoholischer Salzsäure mit einem Ueberschuss von Platinchlorid versetzt; es fällt das Doppelsalz beim Erkalten in kleinen, glänzenden, gelben Nadeln aus, welche bei 260° unter Zersetzung schmelzen. Sie enthalten kein Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,76	23,63 %.

¹⁾ Siehe nähere Angaben in Schöller: Inaug.-Dissertat. S. 28 u. 41.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 45.

Mit Jodmethyl vermag das ana-Nitro-o-chlorchinolin nicht, auch nicht beim Erhitzen auf 150° , sich additionell zu verbinden, und ebenso können auch die einfachen Salze dieses Nitrochlorchinolins aus den wässrigen Säuren nicht erhalten werden.

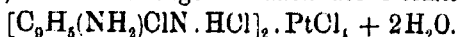
ana-Amido-o-chlorchinolin: $C_9H_5(\overset{6}{N}H_2)\overset{2}{Cl}N$, wird in der gewöhnlichen Weise durch Reduction der Nitroverbindung in alkoholischer Salzsäurelösung mit Zinnchlorür erhalten. Bei Anwendung der richtigen Verhältnisse (20% Ueberschuss an Zinnchlorür und rauchende Salzsäure) ist nach etwa zwei-stündigem Kochen die Reaction beendet und aus der erkalteten Reactionsflüssigkeit krystallisirt der grösste Theil der gebildeten Amidoverbindung als Zinndoppelsalz in gelbrothen Krystallnadeln oder Aggregaten derselben aus. Nach dem Trocknen werden dieselben in Wasser gelöst, durch Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zerlegt und die ganze Masse mit Aether extrahirt. Der aus der ätherischen Lösung erhaltene Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, wobei etwa unreducirt gebliebene Nitroverbindung ungelöst bleibt. Neutralirt man die filtrirte rothe Lösung vorsichtig mit Ammoniak, so krystallisirt das

ana-Amido-o-chlorchinolin in Form von glänzenden, im reinen Zustand farblosen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die sich schnell gelblich bis röthlich färben. Sie sind in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser ziemlich löslich, und werden von Alkohol, Aether u. s. w. leicht gelöst; auch aus diesen Lösungen krystallisirt die Base in Nadeln. Die Krystalle schmelzen bei 152° und sind nicht mit Wasserdampf flüchtig.

Berechnet:		Gefunden:
Cl	19,9	20,06 %.

Das salzsaure ana-Amido-o-chlorchinolin krystallisirt aus der tiefrothen Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure in prachtvollen, rothen, dicken Säulen, die kein Krystallwasser enthalten und bei 275° schmelzen. Sie enthalten, wie die Salze aller Amidochinoline, nur ein Molekül Salzsäure auf das Molekül der Base. Und auch

das Platindoppelsalz, das aus der Lösung der Base in einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure erhalten wird, ist zusammengesetzt nach der Formel:



Dasselbe bildet kleine rothe Krystallnadelchen, die aus heisser Salzsäure umkrystallisirt werden können.

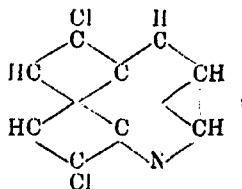
	Berechnet:	Gefunden:
H ₂ O	4,47	4,7%
Pt	25,6	25,4 „

Durch Behandeln der kalten Lösung des Amidochlorchinolins in einem Ueberschuss von Salzsäure mit der berechneten Menge von Natriumnitrit wird mit Leichtigkeit das o-Chlorchinolin-ana-diazochlorid:



in Form von rothen Nadeln erhalten, welches beim Kochen mit der geeigneten Lösung von Kupferchlorür unter lebhafter Stickgasentwicklung in das

o-ana-Dichlorchinolin:



umgesetzt wird. Aus der salzsauren Reactionsflüssigkeit wird dieses Dichlorchinolin durch Uebersättigen mit Alkali abgeschieden und durch Uebertreiben mit Wasserdampf, mit dem es ausserordentlich leicht übergeht, rein erhalten. In dieser Form repräsentirt es weisse, aus Nadelchen gebildete Flocken; durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol erhält man farblose, glänzende grössere Nadeln, welche bei 94° schmelzen. Dadurch charakterisiren sich dieselben als o-ana-Dichlorchinolin, welches zuerst von La Coste¹⁾ synthetisch aus dem o-a.m-Dichloranilin dargestellt und mit dem Schmelzpunkt 92°—93° beschrieben ist. Wir haben die Verbindung auf dem gleichen Weg dargestellt und die so erhaltene Substanz nicht nur mit unserem oben beschriebenen Prä-

¹⁾ Ber. 15, 561.

parat, sondern auch mit demjenigen Dichlorchinolin identisch gefunden, welches, wie weiter unten beschrieben, von Claus und Junghanns¹⁾ aus dem ana-Chlorchinolin durch Nitriren und Ersetzen des Nitrorestes durch ein Chloratom erhalten worden ist.

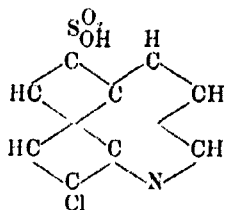
Damit ist für unser, aus dem Amido-o-chlorchinolin gewonnenes Dichlorprodukt die Stellung des zweiten Chloratoms als ana-Stellung zweifellos festgestellt und zugleich die Definition der beschriebenen Amido- und Nitro-Verbindung des o-Chlorchinolins in den heutigen Ansprüchen genügender Weise gegeben.

Von dem o-ana-Dichlorchinolin haben wir noch dargestellt

das Platindoppelsalz: $[\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N} \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Dasselbe krystallisirt in glänzenden orangefarbenen Nadeln, welche gegen 252° unter Zersetzung schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,38	24,35 %.

o-Chlorchinolin-ana-sulfon-
säure:



Die Sulfonirung des o-Chlorchinolins bedarf der Anwendung einer rauchenden Schwefelsäure und höherer Temperatur, erfolgt aber dann glatt und mit nahezu quantitativer Ausbeute. Abgesehen von sehr geringen Mengen eines zweiten²⁾, in allen unseren Versuchen gebildeten Nebenproduktes entsteht dabei immer nur eine und immer dieselbe, nämlich die ana-Sulfonsäure.

Am vortheilhaftesten fanden wir das folgende Verfahren:

¹⁾ Karl Junghanns, Inaug.-Dissertation. Freiburg i. B. 1890.

²⁾ Das Nähere darüber ist angegeben: Schöller, Inaug.-Dissert. S. 58. Die Menge dieses zweiten Produktes war stets so gering, dass wir es weder sicher definiren noch überhaupt isoliren konnten.

Ein Gewichtstheil o-Chlorchinolin wird in fünf Gewichtstheile einer 30% Anhydrid enthaltenden rauchenden Schwefelsäure eingetragen und die Reaktionsmasse 6 Stunden lang im Oelbad auf 140° erhitzt.

Nach dem Eintragen des Sulfonierungsgemisches in etwa das dreifache Volum Wasser krystallisirt der grösste Theil der Sulfonsäure in farblosen, meist ganz reinen Nadeln aus. Durch Neutralisiren der von diesen Krystallen abfiltrirten Mutterlauge mit kohlensaurem Baryt wird in meist nicht zu verachtender Menge noch eine Portion derselben Säure in Form des Baryumsalzes gewonnen und die aus den letzten Mutterlaugen dieses Salzes bei seiner fractionirten Krystallisation gewonnenen, also leichtestlöslichen Fractionen sind es, in denen sich Spuren einer zweiten Sulfonsäure auffinden lassen.

Die o-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, von kochendem Wasser wie von heissem Alkohol wird sie reichlich aufgelöst und krystallisirt aus diesen Lösungen beim Erkalten in prachtvollen, farblosen und durchsichtigen, glasglänzenden Säulen oder Nadeln; zuweilen beim langsamen Krystallisiren schießt sie auch in scheinbar anderer Krystallform, nämlich in der Form von scharf ausgebildeten rhombischen Tafeln an, dieselben verwandeln sich jedoch bald, noch in der Mutterlauge, in Nadeln. Die Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100° vollständig abgeben. Sie schmelzen nicht im Krystallwasser und zeigen auch im entwässerten Zustand keinen Schmelzpunkt. Die Säure kann über 300° erhitzt werden, ohne Zersetzung oder überhaupt Veränderung zu erleiden.

	Berechnet:	Gefunden:
2 H ₂ O	12,8	12,9 %
Cl	14,5	14,2 „
S	13,1	12,6 „

o-Chlorchinolin-ana-sulfonsaures Ammonium krystallisirt in farblosen, sich am Licht bald röthlich färbenden, feinen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Natriumsalz: C₉H₅²ClN⁵.SO₃Na + 5H₂O, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in kleinen, farblosen Nadelchen.

	Berechnet:	Gefunden:
5H ₂ O	25,3	25,35 %.

Das Baryumsalz: $[\text{C}_9\text{H}_5\overset{2}{\text{ClN}}.\overset{5}{\text{SO}_3}]_2 \cdot \text{Ba} + 7\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet beim schnellen Erkalten der heissgesättigten Lösung farblose, aus dünnen Blättchen gebildete, rosettenartige Gruppen, beim langsamen Krystallisiren schießt es in prachtvollen, glänzenden rhombischen Tafeln an.

	Berechnet:	Gefunden:
7H ₂ O	16,85	17,1 %
Ba	22,02	21,75 „

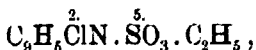
Das Silbersalz: $\text{C}_9\text{H}_5\overset{2}{\text{ClN}}.\overset{5}{\text{SO}_3}\text{Ag}$, fällt aus den concentrirten Lösungen der neutralen Salze auf Zusatz von Silbernitrat als weisser, krystallinischer Niederschlag. Es ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in farblosen Nadeln, die im trocknen Zustand ziemlich beständig sind und Krystallwasser nicht enthalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,8	30,9 %.

Das Kupfersalz: $[\text{C}_9\text{H}_5\overset{2}{\text{ClN}}.\overset{5}{\text{SO}_3}]_2 \cdot \text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der weit concentrirten Lösung in harten, krystallinischen Krusten, die aus glänzenden, dunkelgrünen, festen Nadeln und Säulen gebildet sind.

	Berechnet:	Gefunden:
4H ₂ O	11,6	11,65 %.

o-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure-Ester:



wird am besten durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im geschlossenen Rohr erhalten. Nach zweistündigem Erhitzen auf 120° ist die Umsetzung beendet und der ätherische Auszug der Reaktionsmasse liefert in prachtvollen, perlmutterglänzenden, flachen Nadeln, die sich zu einem festen Filz zusammendrücken, den Ester, dessen Schmelzpt. 140° ist. — Also auch in diesem Fall ist durch das o-ständige Chloratom die Fähigkeit der Chinolin-ana-sulfonsäure, statt des Esters ein Betaïn zu bilden, aufgehoben.

Zum Nachweis der Ortsbeziehung für die Sulfongruppe in unserer Sulfonsäure des o-Chlorchinolins haben wir uns der von Claus eingeführten einfachen Methode — Reduction zur entsprechenden Tetrahydrochinolinsulfonsäure — bedient. — Die Ausführung¹⁾ dieser Reduction verläuft nach der gewöhnlichen Vorschrift glatt und ohne Schwierigkeit; und die durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigte Säure charakterisirt sich sowohl durch ihre Krystallisation, wie auch durch ihren bei 315°—318° liegenden Schmelz-, resp. Zersetzungspunkt unverkennbar als die Tetrahydrochinolinsulfonsäure, so dass mit ihrer Darstellung der Stellungsnachweis für die o-Chlorchinolinsulfonsäure einwandfrei geliefert ist.

CXXVI. o-Bromchinolin;

von

Ad. Claus und H. Howitz.

Den früheren Angaben über diese bisher nur einmal kurz erwähnte Verbindung²⁾ fügen wir das Folgende zur Ergänzung zu:

Das o-Bromchinolin ist ein farbloses, meist schwach gelbgefärbtes Oel, das bei 302°—304° siedet und durch Abkühlen auf -10° nicht zum Erstarren gebracht wird. — Salzsäures, bromwasserstoffsäures und salpetersäures Salz sind in Wasser leicht löslich und werden als krystallinische Massen oder auch in Form von einzelnen Nadeln erhalten, und zwar, wie es scheint, je nachdem mit verschiedenen Mengen Krystallwasser, mit dessen Betrag das Verhalten beim Entwässern sowohl, wie auch bei der Schmelzpunktsbestimmung für das nämliche Salz an verschiedenen Präparaten ein wechselndes sein kann.

¹⁾ Näheres: Max Schöller, Inaug.-Dissertation. Freiburg i. B. 1890, S. 50.

²⁾ Ad. Claus u. V. Tornier, Ber. 20, 2577.

Das Platindoppelsalz, das nach Tornier aus alkoholischer Lösung in kleinen, hellgelben Nadelchen wasserfrei ausfällt, scheidet sich aus der kalten wässrig-salzsäuren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid als röthlich gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der 3 Mol. Krystallwasser enthält, entsprechend der Formel:

$$[\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN}^2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}.$$

	Berechnet:	Gefunden:
3H ₂ O	6,14	6,21 %
Pt	23,61	23,48 „

Nach dem Trocknen schmilzt das Platinsalz bei 252° unter lebhafter Zersetzung und Aufschäumen. — In heissem Wasser, noch besser in heisser verdünnter Salzsäure löst sich das Chloroplatinat auf und krystallisirt beim Erkalten solcher Lösungen in röthlichen, flachen Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten, entsprechend der Formel:

$$(\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN}^2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}:$$

	Berechnet:	Gefunden:
2H ₂ O	4,19	4,4 %

o-Bromchinolin-Jodmethylat: $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN}^2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$, bildet sich schon beim Stehen eines Gemisches der beiden Componenten in einem verschlossenen Gefäß in der Kälte, schneller und vollständiger beim zweistündigen Erhitzen auf 100°—110° im geschlossenen Rohr. Das im letzteren Fall in geringer Menge entstehende Polyjodid — schöne dunkle Krystalle mit grünlichem Metallreflex, die bei 165° schmelzen — wird leicht durch Auflösen und Umkrystallisiren in Wasser entfernt und aus der reinen wässrigen Lösung erhält man das Jodmethylat meist in derben, gelben, aus verwachsenen glänzenden Krystallen bestehenden Krusten, unter Umständen auch in längeren, gelben Nadeln und Säulen. Beide Formen sind wasserfrei. — Das Jodmethylat schmilzt, ohne sich vorher merkbar zu zersetzen, erst bei 280°—281° zu einer dunkeln, dicken Flüssigkeit, die nun eine lebhafte Dissociation erleidet, derart, dass sich die beiden Bestandtheile in dem oberen Theile des Bestimmungsröhrchens zu einem dicken, hellgelben Oel vereinigen, das nach einiger Zeit wieder zu derben Krystallen des Jodmethylates erstarrt. — In so prägnanter Weise, wie an diesem Präparat

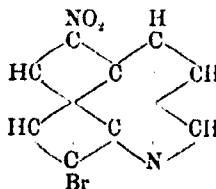
ist der entsprechende Vorgang wohl bei keinem anderen Alkylat der Chinolinreihe zu beobachten.

Berechnet:
J 36,29

Gefunden:
36,27 %.

o-Bromchinolin-Jodäthylat: $C_9H_9BrN.C_2H_5J$, entsteht ebenfalls leicht durch 2—3stündiges Erhitzen der Componenten auf 100° — 110° . Krystallisirt aus der wässrigen Lösung entweder in gelblich-grünlichen Nadeln, oder auch in grösseren, dicken, gelben, prismatischen Aggregaten. — Beide Krystalle schmelzen bei 183° unter allmählicher Zersetzung, ohne jedoch die Wiedervereinigung von Dissociationsprodukten an den kälteren Stellen des Apparates erkennen zu lassen.

ana-Nitro-o-bromchinolin:



Zur Darstellung wird o-Bromchinolin in das 10—12-fache Gewicht eines Gemenges von einem Theil Schwefelsäurehydrat mit zwei Theilen Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) unter gutem Abkühlen nach und nach eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird das eine klare schwach röthliche Flüssigkeit bildende Reactionsprodukt in ein grösseres (etwa das 20fache) Volum Wasser gegossen, wobei das gebildete Nitroprodukt als rein weisser, flockiger Niederschlag ausfällt. — Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung in Form farbloser, aus glanzlosen Nadelchen gebildeter, concentrischer Aggregate, welche bei 137° — 138° schmelzen. Bei der Sublimation bildet sie lange, farblose Nadeln, welche denselben Schmelzpunkt haben.

Das ana-Nitro-o-bromchinolin besitzt nur noch schwache basische Eigenschaften, und wenn man auch aus concentrirten Säuren am Ende die Salze krystallisirt erhalten kann, so sind sie doch äusserst unbeständig und erleiden sehr leicht Dissociation. Ein Jodmethylat konnte auch durch Erhitzen der Componenten auf 150° nicht erhalten werden.

Das Platindoppelsalz: $[C_9H_6 \cdot \overset{5}{NO_2} \cdot \overset{2}{Br} \cdot N \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$, fällt aus der Lösung der Base in ziemlich starker Salzsäure beim Versetzen derselben mit concentrirter Platinchloridlösung in der Kälte sofort als schwach röthlicher, feiner krystallinischer Niederschlag aus. Aus heissen Lösungen erfolgt die Ausscheidung nach einigen Secunden in Form körniger Krystalle und durch Umkrystallisiren dieser Präparate aus heisser, mässig starker Salzsäure erhält man das Platinsalz in Form kurzer, dicker, glänzender orangegelber Nadeln. Das Salz erleidet beim Zusammenkommen mit Wasser sofort Dissociation und muss daher mit Salzsäure ausgewaschen werden. — Das bei 120° zum constanten Gewicht getrocknete Salz schmilzt bei 272° unter Aufschäumen und völliger Zersetzung, nachdem schon vorher Schwärzung und theilweise Dissociation unter Erzeugung eines weissen Sublimates im oberen Theil des Röhrchens eingetreten ist. — Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,28	21,33 % .

Durch Reduction des Nitrorestes zur Amidogruppe und Ueberführung der so erhaltenen Amidobromverbindung über das Diazobromid in das entsprechende ana-o-Dibromchinolin haben wir die ana-Ständigkeit des Nitrorestes nachgewiesen. Und wenn hierbei die einzelnen Umsetzungen auch nicht alle in der glatten Weise, wie man sie sonst meist für diese Reactionen gewöhnt ist, verlaufen sind, sondern in bemerklicher Menge ein höher, wie zu erwarten, halogenisirtes Chinolin haben erhalten lassen, so kann dadurch doch die eigentliche Ortsbestimmung, da unzweifelhaft als Hauptprodukt das ana-o-Dibromchinolin mit dem Schmelzpunkt 127° isolirt wurde, in keiner Weise als beeinträchtigt oder unzuverlässig gemacht erscheinen.

Das ana-Amido-o-bromchinolin: $C_9H_5 \cdot \overset{5}{NH_2} \cdot \overset{2}{Br} \cdot N$, wird aus der bei 137° schmelzenden Nitroverbindung nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung gewonnen. Versetzt man die rothgefärbte Reductionsflüssigkeit nach dem Erkalten mit soviel Kali, als

eben zum Lösen des Zinnoxydes nöthig ist, so erhält man das Amidoderivat als flockige, gelbliche Masse ungelöst. Führt man die Zersetzung des Zinndoppelsalzes durch Kali in der kochenden Flüssigkeit aus, so löst sich Alles auf und aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich dann beim langsamen Erkalten die Base in feinen, verfilzten, gelben Nadeln aus. Aus den Mutterlaugen gewinnt man den Rest des gebildeten Amidobromchinolins durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform, in welchen Flüssigkeiten, ebenso wie in Alkohol, die Base leicht löslich ist. Aus diesen Lösungen hinterbleibt sie nach dem Verdunsten zunächst in der Regel als röthliches oder braunes Harz, das allmählich zu einer gelblichen Krystallmasse erhärtet. Die Lösungen sind gelb und zeigen schwach grüne Fluorescenz. Auch in kochendem Wasser löst sich das Amidobromchinolin mit hellgelber Farbe und krystallisirt aus dieser Lösung in gelben Nadeln oder auch in derberen Prismen. Mit Wasserdampf ist es kaum flüchtig, sublimirt dagegen leicht zu langen, gelben Nadeln, die einen röthlichen Schimmer zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 128° — 130° .

In Säuren, auch in verdünnten, löst sich die Amidoverbindung mit intensiv rother Farbe auf und wird durch Ammoniak daraus, wenn die Lösung nicht zu verdünnt und nicht warm, in Form kleiner gelber Nadelchen gefällt, anderen Falls krystallisirt sie erst allmählich.

Das Platindoppelsalz: $(C_6H_5 \cdot \overset{5}{N}H_2 \cdot \overset{2}{Br}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid als orangeroth, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen werden kann, ohne Dissociation zu erleiden. — Das bei 100° zum constanten Gewicht getrocknete Präparat bleibt beim Erhitzen bis gegen 260° unverändert, dann färbt es sich dunkel und ist bei 330° vollkommen zersetzt, ohne geschmolzen zu sein.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,78	22,46 %.

Der äusseren Erscheinung nach geht die Diazotirung des ana-Amido-o-bromchinolins in Bromwasserstoffsäure-Lösung glatt und normal vor sich; und ebenso trat, als das

abgekühlte Diazotirungsprodukt in die kalte Kupferbromür-Lösung eingetragen wurde, sofort lebhaft Stickstoff-Entwicklung ein. Als aber die zur sicheren Beendigung der Umsetzung noch etwa eine Stunde gekochte Reaktionsflüssigkeit nach dem Neutralisiren mit Kali der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde, da zeigte es sich unverkennbar, dass kein einheitliches Produkt erhalten war. — Auch bei einem zweiten Versuch, bei welchem zuerst ebenso, wie vorstehend beschrieben, verfahren und nur, nachdem die Stickstoff-Entwicklung in der Kälte beendet war, das Kochen der Reaktionsmasse vermieden, dagegen etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt war, stellte sich im wesentlichen das gleiche Resultat heraus. Auch in diesem Fall war das nach dem Neutralisiren mit Kali bei der Destillation mit Wasserdampf zuerst übergehende Umsetzungsprodukt ein fast farbloses Oel, das erst nach längerem Stehen zu weissen Krystallen — zunächst mit dem Schmelzpt. 98° , der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol auf 115° — 120° stieg — erstarrte, während die später übergehenden Partien direct im Kühlrohr fest wurden und zwischen 140° und 150° liegende Schmelzpunkte ergaben. — Durch fractionirte Krystallisation aus alkoholischer Lösung gelang es wohl, aus den verschiedenen Destillationsfractionen als schwerlöslichste, also zuerst auskrystallisirende Substanz eine solche mit dem nahezu constanten Schmelzpt. 162° zu isoliren, aber gegenüber den leichterlöslichen Fractionen erwies sich dieser Weg der Alkoholkrystallisation als durchaus ungeeignet zur Erzielung eines reinen Productes, es wurden hier immer wieder Fractionen mit zwischen 100° — 115° schwankenden Schmelzpunkten erhalten. Daher wurde nach mancherlei vergeblichen Versuchen, von der Voraussetzung ausgehend, die höher schmelzende Substanz möchte ein höher halogenisirtes Produkt und als solches von geringerer basischer Eigenschaft sein, die so vielfach bewährte fractionirte Fällung aus saurer Lösung als Trennungsmittel in Anwendung gebracht. — Und in der That gelang es auf diese Weise sofort, das gewünschte Resultat vollkommen zu erreichen.

Löst man nämlich das Gemisch der Basen in einer genügenden Menge stärkerer Säure — wir haben concentrirte

Bromwasserstoffsäure angewendet — auf und versetzt mit Wasser, so wird nur die höher schmelzende Verbindung (die nach einmaligem Umkrystallisiren wieder bei 162° schmilzt) ausgefällt. Die davon abfiltrirte Lösung giebt, wenn genug Wasser zugesetzt war, mit Wasser keinen Niederschlag mehr, liefert dagegen beim allmählichen Neutralisiren mit verdünntem Ammoniak flockige, aus feinen farblosen Nadelchen bestehende Ausscheidungen, deren Schmelzpunkte nach dem Trocknen zwischen 112°—115° lagen. Durch Umkrystallisiren dieser Präparate aus absolutem Alkohol gelingt es dann leicht, das

ana-o-Dibromchinolin in farblosen, langen Nadeln mit dem Schmelzp. 127° zu erhalten.

Ueber die Natur der bei 162° etwa schmelzenden Verbindung, zunächst ihre Zusammensetzung werden weitere Untersuchungen vorbehalten.

Durch Erhitzen des Dibromidhydrobromats des o-Bromchinolins ist seiner Zeit von Claus¹⁾ und Welter das o- γ -Dibromchinolin

dargestellt und definirt worden. — Wir haben diese Verbindung dazu benutzt, um eine andere, schon seit längerer Zeit offen gebliebene Frage endlich zur definitiven Entscheidung zu bringen.

Bei der Nitrirung des γ -Bromchinolins bildet sich²⁾ ausser dem immer als Hauptprodukt auftretenden und schon früher als ana-Nitroderivat definirten³⁾ ana-Nitro- γ -bromchinolin stets in geringen Mengen noch ein zweites Mononitroderivat, das sich vor Allem durch seine Unfähigkeit, ein Jodmethylat zu bilden, charakterisirt, und das ich deshalb sogleich als o-Nitroderivat angesprochen hatte. — Gelegentlich der wiederholten Darstellung grösserer Mengen von ana-Nitro- γ -bromchinolin-Jodmethylat hatte sich ein ziemlicher Vorrath von diesem immer als Nebenprodukt abfallenden

zweiten Nitro- γ -bromchinolin vom Schmelzp. 124° angesammelt, so dass es nun das genügende Material bot, um

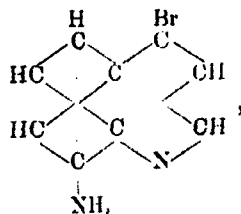
¹⁾ Dies. Journ. [2] 42, 283.

²⁾ Das. 39, 303.

³⁾ Das. 40, 391.

mit ihm durch Reduction zur Amidobrom-Verbindung und durch Umsetzung dieser letzteren in das entsprechende Dibromchinolin die Ortsbestimmung auszuführen. Die Reduction der bei 124° schmelzenden Nitroverbindung, deren Analyse schon früher¹⁾ mitgetheilt ist, gelingt leicht und glatt nach der üblichen Methode durch Zinnchlorür, das man in berechneter Menge der Lösung des Nitroderivates in kochender alkoholischer Salzsäure nach und nach zugiebt. Die intensiv rothe Reactionsmasse wird noch etwa eine Stunde lang auf dem Dampfbad gekocht, sodann nach dem Abdestilliren des Alkohols unter geeigneter Verdünnung mit Wasser mit Alkali übersättigt und endlich der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei geht das

o-Amido- γ -bromchinolin:



als mit Dampf ziemlich leicht flüchtige Verbindung über und wird roh in Form von hellgelben Flocken, zum Theil auch als gelbes, schon im Kühler erstarrendes Oel erhalten. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in dem es reichlich löslich ist, liefert dieses, zunächst bei 103°–104° schmelzende Rohprodukt feine, strohgelbe, lange Nadeln mit dem Schmelzpt. 105°–106°, der dann durch nochmaliges Umkrystallisiren auf 107°–108°, den Schmelzpunkt der reinen Verbindung, gesteigert wird. — In Alkohol ist das Amidobromchinolin sehr leicht mit röthlich gelber Farbe löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in mattgelben Nadeln, die ebenso wie das in feinen, verfilzten, dünnen Nadeln durch Sublimation erhaltene Präparat bei 107° schmelzen. — Von verdünnten wässrigen Säuren, namentlich auch Salzsäure, wird die Amidoverbindung in der Kälte auffallend schwer gelöst; leichter löst sie sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, doch ist auch dazu ein ziemlich grosser Ueberschuss von Säure nöthig, und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 303.

auch diese intensiv gelbe Lösung scheidet beim Erkalten unter Dissociation einen Theil der freien Base wieder in Form der dünnen gelben Nadelchen aus. Ebenso wird den salzsauren Lösungen beim Schütteln mit Aether der grösste Theil des o-Amido- γ -bromchinolines entzogen, die salzsaure Lösung wird farblos, die darüberstehende Aetherschicht intensiv gelb.

Das salzsaure Salz wird aus der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure beim Erkalten der heissen Lösung leicht in glänzenden, farblosen, säulenförmigen Krystallen erhalten; man erhält dieselben Krystalle, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure, in welcher das Salz fast unlöslich ist, versetzt. Wie gesagt, bildet das salzsaure Salz farblose Nadeln und im trocknen Zustand kann es mit Aether geschüttelt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; wird es aber im feuchten Zustand mit Aether behandelt, so giebt es unter Dissociation die freie Base mit gelber Farbe an dieses Lösungsmittel ab. — Das salzsaure Salz schmilzt bei 252° unter Schwärzung und Dissociation. Letztere tritt in geringem Maasse schon bei 230° ein und führt in den oberen kälteren Theil des Apparates ein Sublimat des Salzes in Form von langen, weissen Nadeln. — Nach dem angegebenen Verhalten der Base gegen Salzsäure ist es verständlich, warum es nur unter bestimmten Umständen gelingt, das

Platindoppelsalz in reinem Zustand zu erhalten. Wendet man die Lösung des Amidobromchinolins in verdünnter Salzsäure an, so enthält das Platinsalz mitausgefallene freie Base; wendet man dagegen die Lösung in concentrirter Salzsäure an, so krystallisirt mit dem Platinniederschlag zugleich von dem in Salzsäure schwer löslichen salzsauren Salz mit aus.

Die Diazotirung des o-Amido- γ -bromchinolins, die zur Herstellung des Diazobromids in Bromwasserstoffsäurelösung ausgeführt wurde, geht leicht und glatt nach dem üblichen Verfahren vor sich. Die erhaltene klare Lösung der Diazoverbindung wurde in die entsprechende Menge einer frisch-bereiteten Kupferbromürlösung eingetragen und das Reactions-gemisch zur sicheren Vollendung der Umsetzung noch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. — Nach dem Uebersättigen

160 Claus u. Grau: Zur Kenntniss der Jodchinoline.

der Reactionsflüssigkeit mit Alkali wurde sodann die Masse mit Wasserdampf behandelt, wobei das gebildete

o- γ -Dibromchinolin in Form von weissen Flocken oder von einem bald erstarrenden Oel mit dem charakteristischen Geruch, wie er allen den leichter flüchtigen Bromchinolinen eigen ist, in vorzüglicher Ausbeute erhalten wurde. Zeigte dieses direct erhaltene Rohprodukt zunächst den Schmelzpt. 89°–90°, so gelang es durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht, die feinen, weissen, meist büschelförmig gruppirten Nadeln mit dem Schmelzpt. 101°–102° zu erhalten, die sich auch sonst mit dem von Claus und Welter seiner Zeit dargestellten Präparat des o- γ -Dibromchinolins identisch erwiesen. — Die Ausbeute betrug aus 1 Grm. Amidoverbindung 0,8 Grm. des gereinigten Dibromchinolins.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	55,75	55,53 %.

Damit ist denn der directe Beweis geliefert, dass das zweite, in geringerer Menge aus dem γ -Bromchinolin entstehende Nitrirungsprodukt in der That das o-Nitroderivat ist.

CXXVII. Zur Kenntniss der Jodchinoline;

von

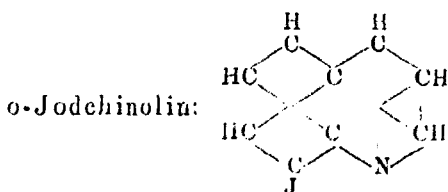
Ad. Claus und P. Grau.

Von Jodsubstitutionsprodukten des Chinolins sind bis jetzt zwei bekannt. Das ist erstens das α -Jodchinolin von Friedländer und Weinberg¹⁾, dessen Structur durch seine genetische Beziehung zum Carbostyryl zweifellos ist, und zweitens ein von La Coste²⁾ aus dem Chinolin auf dem Weg der Substitution dargestelltes Jodchinolin (Schmelzpt. 63°), über dessen Constitution bezüglich der Stellung des Jodatoms bisher nichts sicheres bekannt war. — Wir haben, wie im

¹⁾ Ber. 18, 1531.

²⁾ Das. S. 780.

Nachstehenden beschrieben, die am Benzolring jodirten Monojodchinoline aus den entsprechenden Amidochinolinen dargestellt, und da mit keinem derselben das durch directe Substitution entstehende sogenannte La Coste'sche Jodchinolin identisch ist, so bleibt für die Stellung des Jodatomes in demselben nur noch die Wahl zwischen der β - und der γ -Stellung, und man wird wohl kaum irren, wenn man es analog der auf dem gleichen Weg der Substitution entstehenden γ -Bromverbindung als das γ -Jodchinolin anspricht.



Nach verschiedenen von äusserst mässigem Erfolg begleiteten Versuchen hat sich zur Ueberführung des o-Amidochinolins in diese Jodverbindung das folgende Verfahren¹⁾ als das relativ günstigste ergeben. 10 Grm. o-Amidochinolin werden in einem Gemisch von 40 Grm. Schwefelsäurehydrat und 40 Grm. Wasser gelöst und in diese durch Kältemischung gut gekühlte Lösung unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen 32 Ccm. einer gleichfalls abgekühlten 15procent. Natriumnitrit-Lösung eingetragen. Die Reactionsflüssigkeit überlässt man zur sicheren Beendigung der Umsetzung noch einige Stunden im Eisschrank sich selbst und versetzt alsdann dieselbe, welche das gebildete Diazosulfat gelöst enthält, mit einer gleichfalls gut gekühlten, mässig concentrirten Lösung von 23 Grm. Jodkalium tropfenweise unter fleissigem Umrühren. Hierbei tritt stets schon eine lebhafte Gasentwicklung ein und, um die Entstehung von grösseren Mengen Oxychinolin zu vermeiden und zugleich dem Verharzen der ganzen Reactionsmasse vorzubeugen, ist es nöthig, die Jodkaliumlösung langsam und vorsichtig einzutragen.

¹⁾ Ausführliches siehe: Paul Grau, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1893, S. 8 ff.

Nachdem Alles zugegeben und diese erste Gasentwicklung beendigt ist, trägt man, und zwar auch wieder in kleinen Portionen und unter gutem Umrühren, in der Kälte 14 Grm. Kupferpulver ein, wodurch von Neuem eine stürmische Entwicklung von Stickstoff hervorgerufen wird. Erscheint auch diese Gasentwicklung bei lebhaftem Umrühren nach einigem Stehen vollendet, so wird die Lösung mit Alkali übersättigt und darauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. — Aus dem milchig trüben Destillat scheidet sich die Jodverbindung in Form weisser, aus feinen Nadelchen bestehender Flocken aus.

Das o-Jodchinolin ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in siedendem Wasser dagegen löst es sich ziemlich reichlich und in Alkohol, Aether etc. ist es leicht löslich. Es krystallisirt aus den letzteren Lösungsmitteln in farblosen glasglänzenden Nadeln, die sich am Licht und an der Luft allmählich unter Braunfärbung zersetzen. Beim Sublimiren erhält man eben solche lange Nadeln, während durch Fällen der alkoholischen Lösung durch Wasser Haufwerke kleiner Nadelchen entstehen. Der Schmelzp. dieser Jodverbindung ist 136°.

	Berechnet:	Gefunden:
J	49,8	49,48 °.

Das o-Jodchinolin zeigt nur noch bemerkenswerth geringe basische Eigenschaften; von verdünnten Säuren wird es nur wenig gelöst, und wenn auch durch Behandeln mit concentrirten Säuren im Ueberschuss die Salze erhalten und im krystallisirten Zustand dargestellt werden können, so zeichnen sich dieselben durch grosse Unbeständigkeit aus und erleiden, ebenso wie ihre Lösungen in den concentrirten Säuren beim Verdünnen mit Wasser, so auch in fester Form an feuchter Luft sofort Dissociation.

Das salzsaure Salz: $C_9H_9JN \cdot HCl$, wird erhalten durch Auflösen des o-Jodchinolins in einem ziemlichen Ueberschuss von heisser concentrirter Salzsäure — so dass beim Erkalten keine Ausscheidung der Base erfolgt — und Eindunstenlassen im Exsiccator. Es krystallisirt in derben, kurzen Prismen von hellgelber Farbe, die bei 183° schmelzen.

aber schnell nach dem Trocknen, auch beim Aufbewahren im Präparatenglas, ihren Glanz verlieren. — Versetzt man die heisse Lösung des Salzes in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid, so fällt sofort:

das Platindoppelsalz: $(C_8H_8JN \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_2$, in Form eines goldgelben, schweren, krystallinischen Niederschlages aus. In erkennbaren, etwas dunkler gefärbten Krystallen erhält man das Chloroplatinat, wenn man eine kalte Lösung der Base in concentrirter Salzsäure nach dem Zusatz von Platinchlorid sich durch langsames Verdunsten concentriren lässt. In beiden Formen ist das Salz wasserfrei; es zeigt sich wohl bemerkbar beständiger, als die einfachen Salze, kann jedoch mit Wasser nicht ausgewaschen werden und wird sogar von verdünnter Salzsäure zur Dissociation veranlasst. Die durch Auswaschen mit Salzsäure von mittlerer Concentration vom anhängenden Platinchlorid befreiten Krystalle ergaben nach dem Trocknen über Kalk bei der Analyse:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,1	20,8 %.

Von besonderem Interesse ist, dass dieses o-Jodchinolin mit Halogenalkylen Additionsprodukte zu bilden nicht im Stande ist. Wenigstens ist es uns nicht gelungen, die Addition mit Jodmethyl zu bewirken, obwohl die mit den Componenten beschickten Einschmelzröhren bis auf 150° erhitzt wurden. — Es schliesst sich also diese Orthojodverbindung dem Orthonitroderivat des Chinolins an und das ist in gewissem Sinn um so auffallender, als das Orthochlor-, wie das Orthobrom-Chinolin diese Eigenschaft nicht theilen, sondern, wie in den vorstehenden Mittheilungen gezeigt ist, sich mit den Halogenalkylen sogar im Ganzen leicht, unter Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu den Alkylaten vereinigen.

Ein ganz bemerkenswerthes Verhalten zeigt das o-Jodchinolin auch bei den Versuchen, aus ihm ein Nitroprodukt darzustellen. Es gelingt das nämlich nach den gewöhnlichen Methoden nicht, aber nicht etwa, weil das o-Jodchinolin,

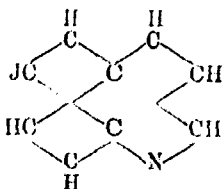
wie man etwa vermuthen könnte, dabei leicht unter Ausscheidung von Jod Zersetzung erleidet: Im Gegentheil zeigt es sich gegen diese Agentien ausserordentlich beständig, so dass man es nicht nur in rauchender Salpetersäure, sondern auch in einem Gemisch derselben mit Schwefelsäurehydrat zum Kochen erhitzen kann, ohne dass es eine wahrnehmbare Veränderung erleidet. Man erhält das Präparat blendendweiss mit dem unveränderten Schmelzp. 136° wieder. — Erst nach mehrstündigem, anhaltendem Kochen mit Salpeterschwefelsäure über freier Flamme macht sich eine allmählich erfolgende Einwirkung, resp. Zersetzung durch Abscheidung von Jod bemerkbar, allein auch unter diesen Umständen wird, wenn man mit dem deutlichen Auftreten der Joddämpfe das Erhitzen unterbricht, der grösste Theil des o-Jodchinolins rein und unverändert bei 136° schmelzend wiedererhalten. Ein nitrirtes Derivat haben wir bisher auf keine Weise darzustellen vermocht.

Von den Salzen des o-Jodchinolins sei noch erwähnt:

Das Dichromat: $(C_9H_6JN)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Zur Darstellung dieses Salzes löst man die Base in dem 3—4fachen Gewicht Schwefelsäurehydrat und verdünnt diese Lösung mit ihrem halben Volum Wasser. Fügt man nach dem Erkalten eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat hinzu, so scheidet sich das chromsaure Salz in kurzer Zeit in Form eines orangerothern, krystallinischen Niederschlages aus. — Derselbe erleidet beim Zusammenkommen mit Wasser sofort Dissociation. Nach dem Trocknen beginnt das Salz, wenn es im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen erhitzt wird, sich bei 130° dunkler zu färben und schmilzt bei 135° unter Zersetzung zu einer schwarzen Masse.

Das salpetersaure Salz hinterbleibt beim Verdunsten einer Lösung des o-Jodchinolins in einem Ueberschuss von mittelstarker Salpetersäure als schwachgelber, krystallinischer Rückstand, der beim Zusammenkommen mit Wasser oder Alkohol dissociirt. Wird das trockne Salz im Röhrchen erhitzt, so beginnt es bei 150° sich zu bräunen und schmilzt bei 154° unter lebhafter Zersetzung, indem es unter Aufschäumen rothe Dämpfe entwickelt.

2. p-Jodchinolin:



Die Darstellung dieses Jodchinolins aus der p-Amidoverbindung erfolgt nach der oben gegebenen Vorschrift unter den dort beschriebenen Erscheinungen. Auch das p-Jodchinolin ist mit Wasserdampf leicht überzutreiben und wird daher auf diese Weise aus der nach Vollendung der Jodirung mit Alkali übersättigten Reaktionsmasse am besten und einfachsten direct rein gewonnen. Es scheidet sich aus dem Destillat in perlmutterglänzenden, fast farblosen Krystallblättchen aus. — In kaltem Wasser sind diese Krystalle sehr wenig, in heissem Wasser ziemlich und in Alkohol, Aether etc. sehr leicht löslich. Während das p-Jodchinolin namentlich aus heissem Wasser in deutlich ausgebildeten, farblosen Blättern krystallisirt, liefert es bei der Sublimation nadelförmige, meist nur kleine Krystalle. — In beiden Formen hat es den Schmelzpunkt 88°.

	Berechnet:	Gefunden:
J	49,8	49,5 %.

Unverkennbar zeigt das p-Jodchinolin bei der Bildung seiner Verbindungen bedeutend energischere basische Eigenschaften als die isomere o-Jodverbindung.

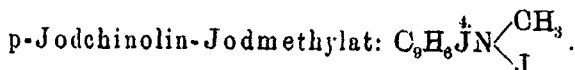
Das chromsaure Salz: $(C_9H_6JN)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, fällt beim Versetzen der Auflösung der Base in mässig concentrirter Schwefelsäure mit doppelt chromsaurem Kali als ein orangegelber Niederschlag, also von entschieden hellerer Farbe, als der entsprechende Niederschlag der o-Verbindung. Dieses Bichromat des p-Jodchinolins zeigt sich übrigens so beständig, dass es nicht nur mit Wasser ausgewaschen werden kann, ohne Dissociation zu erleiden, sondern dass es sich sogar unverändert aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Man erhält es auf diese Weise in kleinen, aber deutlich ausgebildeten, glänzenden, orangegelben Nadelchen, die bei der

Schmelzpunktbestimmung gegen 160° anfangen sich zu schwärzen und bei 175° sich vollkommen zersetzen.

Das salzsaure Salz: $C_9H_9\overset{4}{J}N.HCl$, kann nur in ähnlicher Weise, wie es für die entsprechende o-Jodverbindung beschrieben ist, erhalten werden. Beim Zusammenkommen mit Wasser erleidet es ebenfalls sofort Dissociation. Immerhin zeigt es sich nicht so unbeständig, wie die isomere o-Jodverbindung. Es krystallisirt in grossen, prismatischen, glasglänzenden Krystallen von schwach weingelber Farbe, die nach dem Trocknen in geschlossenen Präparatengläsern, ohne ihren Glanz einzubüssen, erhalten bleiben. Sie schmelzen bei 210° .

Das Platindoppelsalz: $(C_9H_9\overset{4}{J}N.HCl)_2.PtCl_2$, fällt als hellröthlichgelbes, schweres Krystallpulver aus der concentrirten Lösung der Base in heisser Salzsäure; aus verdünnten Lösungen erhält man beim langsamen Eindunsten kleine, nadelförmige Krystalle von derselben Farbe. Beide Formen vertragen nicht das Auswaschen mit Wasser, sind wasserfrei und schmelzen gegen 265° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,1	21,22 %.



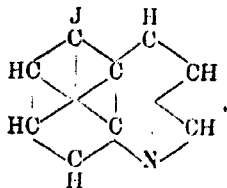
Das p-Jodchinolin vereinigt sich mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die beiden Componenten im geschlossenen Gefäss sich selbst überlässt. Schneller erfolgt die Addition bei erhöhter Temperatur und ein zweistündiges Erhitzen auf 100° genügt, um dieselbe zu einer vollständigen zu machen. Nach dem Erkalten erscheint die Reactionsmasse als durchaus krystallinisch erstarrte, gelbe Substanz, und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, event. nach Kochen mit Knochenkohle, erhält man das

Jodmethylat in Form von prachtvollen, goldgelben, durchsichtigen, glasglänzenden Säulen und langen Nadeln, welche, ohne zu schmelzen oder sonst irgend wie sich zu verändern,

bis 300° erhitzt werden können. — Die Jodbestimmung liess finden für das addirte Jodmethyl:

	Berechnet:	Gefunden:
J	31,98	31,48 %.

3. ana-Jodchinolin:



Auf die gleiche Weise, wie die isomeren Jodverbindungen, aus dem ana-Amidochinolin dargestellt, wird auch diese ana-Jodverbindung durch Destillation mit Wasserdampf leicht rein erhalten, da sie im Gegensatz zum ana-Nitro- und zum ana-Amido-Chinolin von Wasserdämpfen leicht mit übergerissen wird. — In kaltem Wasser ist das ana-Jodchinolin ganz unlöslich und da es auch von heissem Wasser nur wenig gelöst und dieser Lösung schon bei mässiger Abkühlung wieder entzogen wird, so erhält man das Präparat bei der angeführten Gewinnung in Form einer weissen, flockigen oder wolligen Krystallmasse. In Alkohol, Aether etc. ist das ana-Jodchinolin leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen in kleinen, farblosen, glasglänzenden Nadelchen; in derselben Form wird es bei der Sublimation erhalten. — Der Schmelzp. ist 100°.

	Berechnet:	Gefunden:
J	49,8 %	49,42 %.

Das chromsaure Salz: $(C_9H_6JN)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, in der oben beschriebenen Weise durch Umsetzung der Lösung der Base in Schwefelsäure mit Kaliumbichromat dargestellt, bildet einen citronengelben, feinkrystallinischen Niederschlag. Beim Behandeln mit Wasser erleidet dieses Salz offenbar, wenn auch nur langsam, Dissociation und, wenn es allerdings unverkennbar viel beständiger ist, als das Bichromat des o-Jodchinolins, so steht es andererseits ebenso sicher der isomeren p-Jodverbindung an Beständigkeit weit nach. Und das ist eine ganz besonders bemerkenswerthe Thatsache, da sie mit den

Beobachtungen, die man sonst über die basischen Verhältnisse in der m-, (resp. ana-)Stellung einerseits, in der p-Stellung andererseits halogenisirter Aminbasen gemacht hat, nicht in Einklang steht. Jedenfalls kann man das Salz dieses ana-Jodchinolins aus Wasser nicht umkrystallisiren, ohne dass es wenigstens theilweise der Dissociation anheimfiele. — Das trockne Bichromat fängt, wenn es im Röhrchen erhitzt wird, gegen 150° an dunklere Farbe anzunehmen, und schmilzt bei 165° unter Zersetzung zu einer schwarzen Masse.

Das salzsaure Salz: $C_9H_8JN.HCl$, in der übrigen Weise dargestellt, krystallisirt in kleinen, dicken, hellgelben Prismen, die an feuchter Luft schwach ihre Durchsichtigkeit und ihren Glasglanz durch oberflächliche Dissociation verlieren, im geschlossenen, trocknen Präparatenglas sich aber ziemlich gut halten. Sie schmelzen unter Braunfärbung bei 235°.

Das Chloroplatinat: $(C_9H_8JN.HCl)_2.PtCl_4$, erhält man aus der heissen, concentrirten salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid als hellgelben, pulverig krystallinischen Niederschlag; aus der kalten Lösung von wenig ana-Jodchinolin in viel concentrirter Salzsäure entsteht auf Zusatz von Platinchlorid direct kein Niederschlag, beim Eindunsten einer solchen Lösung unter dem Exsiccator krystallisiren allmählich kleine, etwas dunkler gelbe Nadelchen desselben Platindoppelsalzes. Durch Wasser erleidet das Platindoppelsalz Dissociation unter Abscheidung der freien Base. — Beim Erhitzen beginnt das trockne Salz gegen 260° sich dunkel zu färben, bei 263° schmilzt es unter Aufschäumen und totaler Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,1	20,95 %.

ana-Jodchinolin-Jodmethylat: $C_9H_8JN \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{J} \end{matrix}$.

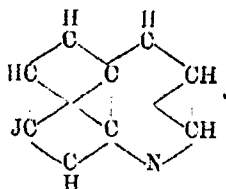
Auch dieses Additionsprodukt bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur direct aus den Componenten, wenn dieselben im verschlossenen Gefäss lange genug sich selbst

überlassen bleiben: Bei einer Temperatur von 110° ist die Vereinigung bereits nach 3 Stunden eine vollständige.¹⁾

Das ana-Jodchinolin-Jodmethylat ist in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser recht wenig löslich, so dass man ohne besondere Vorsicht in der Regel nur kleine Krystalle erhält, fächerförmige oder farrenkrautartige Combinationen, aus kleinen goldgelben Nadelchen zusammengesetzt. Die Krystalle sind wasserfrei und schmelzen unter Zersetzung und Schwarzfärbung bei 245°. — Der im Jodmethyl der Verbindung zugebrachte Jodgehalt, durch directe Umsetzung mit Silbersalpeter als Jodsilber bestimmt, ergab sich:

	Berechnet:	Gefunden:
J	31,98	31,80 %.

m-Jodchinolin:



Diese Verbindung ist von Claus und Massau nur einmal in kleiner Menge synthetisch aus m-Amidochinolin²⁾ dargestellt worden. Die eingehendere Untersuchung muss noch vorbehalten werden und hier sei nur erwähnt, dass die Verbindung in farblosen, kleinen Nadelchen als mit Wasserdampf übertreibbare Substanz erhalten worden ist, die in ihren allgemeinen Eigenschaften, speciell in ihren Löslichkeitsbeziehungen sich den anderen, am Benzolring jodirten, im Vorstehenden beschriebenen Jodchinolinen vollständig anschliesst. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 103° bestimmt.

¹⁾ Offenbar documentirt sich auch bei dieser Reaction das ana-Jodchinolin als eine schwächere Base, wie das p-Jodchinolin, insofern letzteres die Addition mit Jodmethyl entschieden leichter und schneller vollzieht.

²⁾ Siehe die folgende Abhandlung.

CXXVIII. Zur Kenntniss des m-Nitrochinolins und seiner Derivate;

von

Ad. Claus und C. Massau.¹⁾

Das m-Nitrochinolin ist von Claus und Stiebel²⁾ zuerst dargestellt worden; und zwar wird es auf synthetischem Weg aus dem m-Nitranilin nur erhalten, wenn nicht Nitrobenzol, sondern Pikrinsäure als Oxydationsmittel zur Anwendung gebracht wird. Die von Claus und Stiebel (a. a. O.) gegebene Vorschrift, nach welcher nicht mehr als 8^o/₁₀—10^o/₁₀ von dem zur Reaction gebrachten Nitranilin in m-Nitrochinolin übergeführt werden können, haben wir in keiner Weise zu verbessern vermocht, namentlich sind alle unsere verschiedenen Versuche, durch Abänderung des Verfahrens eine reichlichere Ausbeute zu erreichen, ohne das gewünschte Resultat geblieben. Einerseits wird stets in mindestens gleicher Menge, wie Nitrochinolin, Phenanthrolin gebildet, sodann ist unter keinen Umständen das Eintreten einer ziemlich bedeutenden Verharzung zu vermeiden und endlich muss, wenn dieser Verharzung nicht die ganze Reaktionsmasse anheimfallen soll, der Process so geleitet werden, dass noch ein guter Theil des Nitranilins unverändert bleibt. — Mehr wie 30 Grm. Nitranilin auf einmal für eine Operation anzuwenden, ist nicht vortheilhaft. Man erhitzt diese Menge mit 42 Grm. Glycerin, 42 Grm. Schwefelsäurehydrat und 8 Grm. Pikrinsäure in einem geräumigen Kolben über freier Flamme, entfernt diese, sobald sich durch starkes Aufschäumen das Eintreten der lebhaften Reaction ankündigt, und setzt, nachdem sich die stürmische Einwirkung nach einiger Zeit von selbst gelegt hat, das Erhitzen der Reaktionsmasse noch 4—5 Stunden lang fort. Dann wird mit viel — dem 6—8fachen Volum — Wasser verdünnt, von dem dadurch ausgeschiedenen Harz abfiltrirt und das Filtrat mit starker Natronlauge übersättigt. Die hierdurch entstehende Fällung

¹⁾ Carl Massau, Inaug.-Dissertation. Freiburg i. B. 1891.

²⁾ Ber. 20, 3096. — Vergl. auch das. S. 1381.

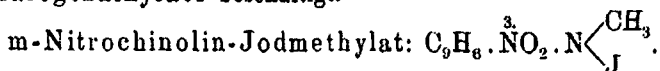
erstarrt bei kräftigem Schütteln nach kurzer Zeit zu einer harzigen, von Krystallen durchsetzten Masse und, da dieselbe nur schwierig in dieser Form trocken erhalten werden kann, so behandelt man nach gutem Auswaschen mit Wasser und nach dem Filtriren das noch feuchte Harzgemisch direct weiter, indem man es mit etwa 60procent. Alkohol und Thierkohle kocht. Dabei bleibt das Harz ziemlich vollständig ungelöst zurück und aus dem klaren Filtrat erhält man beim Eindampfen ein durchaus krystallinisches Gemisch von Phenanthrolin, m-Nitranilin und m-Nitrochinolin. Von diesen drei Produkten sind die beiden letzteren in kaltem Petroläther nahezu unlöslich, so dass, wenn man das Gemisch in vielem heissen Petroläther löst, beim Erkalten dieser Lösung nur das m-Nitroanilin in feinen, goldgelben Nadelchen und das m-Nitrochinolin in zarten, silberglänzenden Blättchen auskrystallisirt, während das in Petroläther leicht lösliche Phenanthrolin¹⁾ vollständig in der Lösung verbleibt. — Zur Trennung des m-Nitranilins vom m-Nitrochinolin benutzt man am bequemsten die geringe Löslichkeit des letzteren in kaltem Alkohol. Man schüttelt das Krystallgemisch mehrmals mit wenig kaltem Alkohol und saugt die entstandene, vom Nitroanilin intensiv gelb gefärbte Lösung ab; krystallisirt man dann den Rückstand aus heissem, verdünntem Alkohol um, so erhält man das reine

m-Nitrochinolin in Form von farblosen, silberglänzenden Plättchen oder Nadelchen vom Schmelzp. 132°—133°. Sie sind, wie gesagt, in kaltem Alkohol nur sehr wenig löslich, bedeutend leichter lösen sie sich in kochendem Alkohol, aus dem sie bei langsamem Erkalten in Form schön ausgebildeter platter Nadeln wieder erhalten werden. In Aether ist das m-Nitrochinolin leicht löslich und scheint aus den verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedenen Krystallmodificationen, die auch im Schmelzpunkt nicht ganz übereinstimmen, auftreten zu

¹⁾ Beim Eindampfen dieser Lösung hinterbleibt das rohe Phenanthrolin in Form braungelber Nadel, die sich zu Büscheln zusammengelagert haben. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und absolutem Alkohol liefert es schwachgelbliche Nadeln, welche bei 74° schmelzen, und durch Sublimation dieses Produktes erhält man lange Nadeln vom Schmelzp. 76°.

können. Während es aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff in glimmerähnlichen Plättchen krystallisirt, die, wie die Nadelchen aus Alkohol allein, bei 132°—133° schmelzen, erhält man aus der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff allein, von dem es übrigens erst beim Erhitzen gelöst wird, derbe prismatische Krystallisationen, die allerdings Aggregate von plattenförmigen Einzelkrystallen sind, aber scharf bei 134° schmelzen. — In Chloroform löst sich das m-Nitrochinolin schon in der Kälte und scheidet sich beim Concentriren dieser Lösung in prachtvoll glasglänzenden, dünneren Platten und Säulchen ab, die bei 133° schmelzen. Beim Sublimiren endlich entstehen federfahnenähnliche, blättrige, aus glasglänzenden Nadelchen gebildete Krystallaggregate, deren Schmelzp. 132,5°—133° ist.

Betreffs der Analyse und der Salze des m-Nitrochinolins sei auf die frühere Mittheilung von Claus und Stiebel¹⁾ verwiesen. Wir haben uns zunächst mit der Darstellung einiger Halogenalkylate beschäftigt.



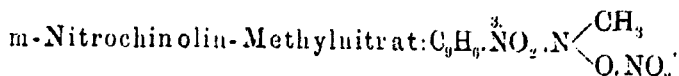
Die Vereinigung der beiden Componenten erfolgt leicht und quantitativ schon durch kurzes Erhitzen derselben (geringer Ueberschuss von Jodmethyl) im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 80°—100°. Nach dem Erkalten bildet der Röhreninhalt eine dunkelrothe, durchaus krystallinisch erstarrte Masse; diese wird zunächst mehrmals mit Aether abgerieben und nach dem Absaugen der zuerst gelben, später nahezu farblosen ätherischen Auszüge wird der Rückstand in heissem Wasser aufgenommen und diese Lösung zur Krystallisation gebracht. — Das Jodmethylat schießt in prachtvollen, dunkelrothen, rubinglänzenden, durchsichtigen Krystallen von beträchtlicher Länge an in Form platter Säulen, oder langgestreckter Tafeln und Bänder, welche bei 231°—233° unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen. Die Krystalle sind wasserfrei und ergaben bei der Analyse:

	Berechnet:	Gefunden:
J	40,1	39,8%—39,9%

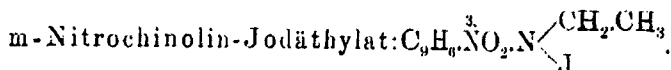
¹⁾ Ber. 20, 3096. — Vergl. Ausführ.: Albert Stiebel, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1888.



— Durch Umsetzung der wässrigen Lösung mit Chlorsilber aus dem Jodmethylat dargestellt, krystallisirt in hellgelben, leicht löslichen, glasglänzenden Kryställchen, die sich zu derben Aggregaten und Krusten aneinanderlagern. Sie schmelzen unter Bräunung und Aufschäumen bei 212°—213°.

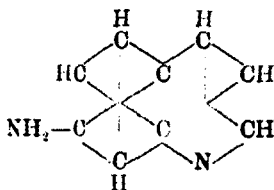


— Werden die bei den Jodbestimmungen des Jodmethylates nach dem Abfiltriren des durch Silbersalpeter gefällten Jodsilbers erhaltenen Filtrate eingedampft, so krystallisirt das Methylnitrat in hellgelben, derben Prismen heraus, welche bei 170° unter Zersetzung schmelzen.



— Die Addition des m-Nitrochinolins mit Jodäthyl erfolgt auffallend schwerer, als die mit Jodmethyl; denn auch bei längerem Erhitzen eines Gemisches der beiden Componenten (Jodäthyl in kleinem Ueberschuss) auf 100° bleibt die Verbindung derselben so gut wie ganz aus und erst, wenn die Temperatur für einige Zeit auf 120° gesteigert wird, erfolgt die Addition glatt und in quantitativer Ausbeute. — Wird das erhaltene Rohprodukt in der beim Jodmethylat beschriebenen Weise gereinigt und umkrystallisirt, so erhält man das Aethylat in orangerothern, glasglänzenden Nadeln und Säulchen, die zu säulenförmigen grösseren, gestreift erscheinenden Aggregaten zusammengelagert sind, welche in ihrem Aeusseren, schon ihrer helleren Lachsfarbe wegen, von dem Jodmethylat ausserordentliche Verschiedenheit zeigen. — Beim Erhitzen im Röhrchen fangen sie gegen 205° an, sich zu bräunen und schmelzen bei 220° unter Zersetzung.

m-Amidochinolin:



Die Reduction des m-Nitrochinolins gelingt am besten in verdünnter alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure:

Die alkoholische Lösung versetzt man mit der berechneten Menge concentrirter reiner Salzsäure, erhitzt zum Sieden und fügt darauf die berechnete Menge Zinnchlorür portionenweise zu.

Die Reactionsmasse wird so lange gekocht, bis durch Schwefelwasserstoff bei einer Probe kein Zinnchlorür mehr nachgewiesen werden kann. Hierauf wird noch ein kleiner Ueberschuss Zinnchlorür hinzugefügt und noch kurze Zeit erhitzt.

Beim theilweisen Verdampfen des Alkohols krystallisirt das Zinndoppelsalz in kleinen, gelblich-rothen Nadeln aus.

Die vom Zinndoppelsalz durch Filtration getrennte Mutterlauge enthält aber noch eine bedeutende Menge des Amido-productes in Lösung.

Dampft man diese Lösung zur Trockne ein, nimmt sodann mit Wasser auf und versetzt endlich mit concentrirter Natronlauge, so fällt die Base in gelblich-weißen Flocken aus. Versucht man, dieses Produkt durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus Alkohol rein zu gewinnen, so geht dabei der grösste Theil in Folge der Bildung von rothbraunen Farbstoffen und Harzen verloren und daher ist es vortheilhafter, die Base durch Ausschütteln der alkalischen Reactionsflüssigkeit mit Aether der Gewinnung zugänglich zu machen. Die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet, abfiltrirt und in dieses Filtrat trocknes Salzsäuregas eingeleitet, wobei das salzsaure Salz in hellgelben, sehr hygroskopischen Blättchen ausfällt. Löst man das salzsaure Salz in wenig Wasser und versetzt vorsichtig mit concentrirter Kalilauge, so fällt die reine Base als flockiger Niederschlag aus.

Dieses Präparat liefert nach dem Abfiltriren und Auswaschen beim Umkrystallisiren aus verdünntem, heissen Alkohol

gelblich weisse Nadeln, welche an der Luft sich leicht färben und verwittern. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 188°—190°.

Sublimirt erscheint die Base in langen, weissen oder gelblich-weissen, platten, glänzenden Nadeln, welche jedoch bald wieder eine röthliche Farbe annehmen und denselben Schmelzpunkt zeigen, wie das durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gewonnene Präparat.

Mit Wasserdampf ist das m-Amidochinolin ebenso wenig, wie das m-Nitro- und das m-Oxy-Chinolin flüchtig und es erleidet auch bei der Sublimation, wenn dieselbe nicht sehr vorsichtig ausgeführt wird, leicht bedeutende Verkohlung. — Bei den Analysen wurden folgende Resultate erhalten:

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,0	74,7 %
H	5,6	5,8 „
N	19,4	18,6 % — 18,65 % ¹⁾

Zur weiteren Definition des m-Amidochinolins haben wir dargestellt:

das Platinchloriddoppelsalz: $(C_9H_8(NH_2)N.HCl)_2.PtCl_4$.

Man erhält dasselbe aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz einer wässrigen Platinchloridlösung (letztere im Ueberschuss) als goldgelben, feinkörnig krystallinischen Niederschlag. Beim Erhitzen schmilzt es gegen 225° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	27,8	27,65 %

Der wesentlichste Zweck, den wir mit unseren Untersuchungen über das m-Nitro- und m-Amido-Chinolin zu erreichen uns vorgesetzt hatten, war der, von diesen Verbindungen aus, durch Austausch der Amidogruppe in der letzteren gegen andere Substituenten, die verschiedenen m-Substitutionsprodukte des Chinolins darzustellen und damit für die bisher als Metaderivate bezeichneten, aber

¹⁾ Das Minus im Befund des Stickstoffgehaltes (bei volumetrischer Bestimmung) führt sich darauf zurück, dass, wenn nicht die Substanz mit sehr viel Kupferoxyd gemischt zur Verbrennung gebracht wird, leicht etwas stickstoffhaltige Kohle unverbrannt bleibt.

bald auf diese, bald auf jene Weise abgeleiteten Chinolinabkömmlinge, insofern sie sich mit den jetzt von uns erhaltenen als identisch erwiesen, den einheitlichen Zusammenhang als Glieder derselben Substitutionsreihe ein für allemal zweifellos festzustellen.

Vom m-Oxychinolin wurde bereits bei einer anderen Gelegenheit¹⁾ hervorgehoben, dass sich für das früher von Skraup²⁾ als die m-Verbindung angesprochene, synthetisch aus m-Oxyanilin dargestellte Präparat und das von uns aus dem m-Amidochinolin erhaltene Umsetzungsprodukt die Identität sicher und zweifellos herausgestellt hat. Nur in Betreff der Gewinnung der Oxyverbindung aus dem m-Amidochinolin dürfte es angebracht sein, auf die von uns dabei gemachten Erfahrungen mit einigen Worten zurückzukommen, da die Ausführung der hierzu dienenden Operationen nur bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen ein günstiges Resultat erzielen lässt. — Da uns für diese Versuche das salzsaure Salz des m-Amidochinolins, so wie es nach dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit Chlorwasserstoff-Gas in handlicher Form direct rein gewonnen wird, zur Verfügung stand, so haben wir es vermieden, aus diesem erst die freie Base abzuscheiden, haben vielmehr das Salz selbst in den Diazotirungsprocess eingeführt. — Zu diesem Zweck löst man 15 Grm. des trocknen salzsauren Salzes in 300 Grm. Wasser auf, fügt unter guter Kühlung dieser Lösung 6 Grm. Schwefelsäurehydrat hinzu und trägt dann, während die Temperatur der Reactionsflüssigkeit, event. durch Hineinwerfen von Eisstücken constant zwischen 0° und +3° erhalten wird, eine Lösung von 8,5 Grm. Natriumnitrit in wenig Wasser unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen ein. Man lässt dann noch kurze Zeit, um der Vollendung des Diazotirungsprocesses ganz sicher zu sein, in der Kälte stehen, trägt die Reactionsflüssigkeit in einzelnen Portionen in dazu bereitgestelltes kochendes Wasser ein und setzt das Kochen, nachdem alles eingetragen ist und nachdem die lebhafteste Stickstoffgas-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 45, 235.

²⁾ Wien. Mon. 3, 559 u. 5, 533.

Entwicklung aufgehört hat, noch so lange fort, bis eine herausgenommene Probe durch Ausbleiben der sogenannten R-salz-*Reaction* die sichere Abwesenheit von Diazoverbindungen und damit in diesem Fall die vollständige Umsetzung der Diazoverbindung erkennen lässt. — Beim Uebersättigen der sauren Lösung mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen *Reaction* entsteht ein rothbrauner, flockiger Niederschlag, dessen Farbe beim vorsichtigen Neutralisiren der *Reactions*masse durch tropfenweise Zugabe verdünnter Essigsäure in Grün umschlägt. Dieser Niederschlag besteht im Wesentlichen aus einer harzigen Substanz, während so ziemlich die ganze Menge des m-Oxychinolins in der wässrigen Salzlösung enthalten ist und aus dieser durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Der aus den ätherischen Lösungen beim Eindampfen zurückbleibende, aus rothen Nadelchen neben sehr wenig Harz bestehende Rückstand liefert bei der Sublimation in der früher beschriebenen Form feiner, farbloser Nadelchen das reine m-Oxychinolin vom Schmelzp. 238° — 240° .

Günstiger erschien uns die Ueberführung des m-Amidochinolins in die Oxyverbindung durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr. Ein Theil der Amidoverbindung wird mit dem 20--24fachen Gewicht reiner, rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt: Erst bei dieser Temperatur gelingt es, die vollständige Umsetzung zu erzielen. Aus dem Röhreninhalt gewinnt man nach dem Erkalten das m-Oxychinolin in der oben beschriebenen Weise durch Uebersättigen der rothgefärbten salzsauren Lösung mit Alkali, Abfiltriren eines etwa entstandenen Niederschlags, Neutralisiren des Filtrates mit verdünnter Essigsäure und Ausschütteln mit Aether. — Durch Sublimation des aus den ätherischen Auszügen erhaltenen Rückstandes wurde auch dieses Präparat in Form von kleinen, farblosen Nadelchen erhalten, welche beim Erhitzen gegen 220° sich zu bräunen anfangen und bei 238° — 240° schmelzen.

Das m-Bromchinolin aus der Amidoverbindung zu gewinnen, gelingt in der gewöhnlichen Weise über das Diazobromid ohne erwähnenswerthe Schwierigkeit und mit befriedigender Ausbeute.¹⁾ Das nach beendigter Umsetzung

¹⁾ Das Nähere siehe: Massau. Inaug.-Dissert. Freib. i. B. 1891, S. 32.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 48.

aus der alkalisch gemachten Reactionsflüssigkeit durch Ueberreiben mit Wasserdampf gewonnene Produkt stimmt in jeder Beziehung genau mit den von Claus und Vis¹⁾ für das m-Bromchinolin angegebenen Eigenschaften überein. Mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig, scheidet es sich zunächst in Form von Oeltröpfchen ab, die jedoch bald krystallinisch erstarren. In heissem Wasser ist es nur verhältnissmässig wenig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln aus. In Alkohol, Aether, Chloroform etc. ist es leicht löslich und krystallisirt namentlich schön in langen, glänzenden Nadeln aus den heissen Lösungen in einer Mischung von Alkohol und Wasser. — Der Schmelzpunkt wurde, übereinstimmend mit den früheren Angaben, zu 34° gefunden. — Als besonders charakteristisch für das m-Bromchinolin erscheint aus der Untersuchung von Claus und Vis das salpetersaure Salz. Man erhält dasselbe leicht durch Auflösen der Base in einem kleinen Ueberschuss reiner verdünnter Salpetersäure und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Beim Umkrystallisiren des Salzes, welches auf diese Weise mit dem aus der Amidoverbindung dargestellten m-Bromchinolin bereitet war, aus heissem Wasser erhielten wir unverkennbar die von Claus und Vis beschriebenen feinen, glänzenden Nadeln des m-Bromchinolin-Nitrates, charakterisirt durch ihren scharfen Schmelzp. 199°.

Auch das m-Chlorchinolin wird aus der beschriebenen m-Amidoverbindung in analoger Weise leicht gewonnen und das von uns auf diesem Wege erhaltene Präparat stimmt in seinen Eigenschaften durchaus überein mit denjenigen Eigenschaften, welche von Claus und Kayser in neuerer Zeit für das durch directe Synthese aus dem m-Chloranilin dargestellte m-Chlorchinolin festgestellt sind und sich in der zweitnächst folgenden Mittheilung näher beschrieben finden. — Wir erhielten auf diesem Wege farblose, mit Wasserdampf leicht überzutreibende Nadeln, deren Schmelz-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 388ff. — Vergl. G. N. Vis, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 10.

punkt wir nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol direct zu 44° bestimmten, während der Schmelzpunkt des aus m-Chloranilin isolirten m-Chlorochinolins von Claus und Kayser zu 45° angegeben ist. — Das uns zunächst zu Gebote stehende Material haben wir, ohne es der Gefahr von Verlusten durch wiederholte Umkrystallisationen oder andere Reinigungsversuche auszusetzen, direct in das Bichromat übergeführt und dieses in Form leicht löslicher, gelber Krystalle mit dem Schmelzpt. 120°—121° erhalten. (Nach Claus und Kayser 121°).

Für das m-Jodchinolin, das bisher nur aus dem m-Amidochinolin mittelst der Sandmeyer'schen Umsetzung dargestellt worden ist, ist der Schmelzpt. zu 103° gefunden worden.

Freiburg i. Br. im Juli 1893.

CXXIX. Ueber Nitrohydrochinon;

von

K. Elbs.

Bis jetzt ist das Mononitrohydrochinon nur in Gestalt einiger seiner Derivate bekannt. Nun ist es gelungen, Nitrohydrochinon zu gewinnen durch directe Oxydation von o-Nitrophenol mit überschwefelsaurem Ammonium.¹⁾

Eine Lösung von 35 Grm. o-Nitrophenol, 50 Grm. Aetznatron und 50 Grm. überschwefelsaurem Ammonium in 1500 Grm. Wasser bleibt unter gelegentlichem Umschütteln 1½—2 Tage stehen. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit Dampf das unveränderte Nitrophenol abgetrieben, der erkaltete Rückstand von geringen Mengen ausgeschiedenen Harzes abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten Krystallkrusten von Nitrohydro-

¹⁾ Ueber die Darstellung von überschwefelsaurem Ammonium siehe die folgende Mittheilung.

chinon, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder sehr verdünntem Weingeist rein ist. Die Ausbeute beträgt 30%—40% der berechneten Menge; etwa die Hälfte des angewandten Nitrophenols wird unverändert wiedergewonnen, allein trotzdem wird die Menge des erhaltenen Nitrohydrochinons durch Vermehrung des überschwefelsauren Ammoniums nicht erhöht, sondern vermindert.

Mononitrohydrochinon krystallisirt in rhomboëderähnlichen Körnern oder in Pyramiden, welche häufig hahnenkammförmig aneinander gewachsen sind; die Farbe schwankt zwischen gelbroth und granatroth. Die Substanz schmilzt unzersetzt bei 133°—134° und erstarrt wenige Grade tiefer krystallinisch. Die Sublimationsfähigkeit ist gering, trotz merklicher Flüchtigkeit schon bei 100°. Mit Wasserdampf lässt sich Nitrohydrochinon nicht übertreiben; in Aether und Alkohol löst es sich sehr leicht, etwas weniger in Eisessig und kochendem Wasser, mässig in kaltem Wasser, schwer in Benzol und noch schwerer in Petroläther; am besten krystallisirt es aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol. Die Krystalle sind wasserfrei; rasch erhitzt, verpuffen sie sehr schwach unter Hinterlassung von viel Kohle.

Bei der Verbrennung wurden gefunden 46,8% C und 3,9% H, während sich für $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$ 46,4% C und 3,2% H berechnen.

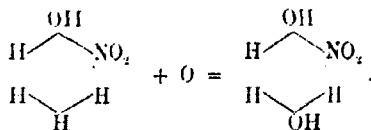
Um die Structur des aus dem o-Nitrophenol gewonnenen Oxydationsproductes aufzuklären, wurde zunächst durch Molekulargewichtsbestimmung des Acetates und Benzoates festgestellt, dass ein Mononitrodioxybenzol vorliegt.¹⁾ Die Versuche, durch Nitrirung des freien Phenols, des Acetates und des Benzoates zu dem bekannten Dinitrohydrochinon oder Abkömmlingen desselben²⁾ zu gelangen, führten nicht zum Ziele; dagegen liess sich ohne Schwierigkeit durch Methylierung ein Monomethyläther erhalten und mit dem bekannten Nitrohydrochinonmonomethyläther³⁾ identificiren, wodurch die Stellung der Substituenten im Benzolkern für das ursprüngliche Oxydations-

¹⁾ Mit Kaliumpermanganat hat Goldstein (Ber. 7, 734) aus o-Nitrophenol ein Dinitrodiphenol $NO_2.C_6H_3(OH)-(OH)C_6H_3.NO_2$ erhalten.

²⁾ Strecker, Ann. Chem. 118, 293. Nietzki, Ber. 11, 470: Ann. Chem. 215, 143. Hesse, Ann. Chem. 200, 245.

³⁾ Weselsky, Benedikt, Wien. Mon. 2, 369.

produkt unzweifelhaft bestimmt erscheint. Die Oxydation verläuft also nach der Gleichung:



Nitrohydrochinon bildet zwei Reihen von Salzen, welche leicht löslich sind mit Ausnahme der Blei-, Kupfer- und Silber-salze; die Lösungen der sauren Salze sind braun, die der neutralen veilchenblau gefärbt.

Reine Salze darzustellen ist schwer, da die leicht löslichen nur schlecht krystallisiren und zudem in Lösung nicht sehr beständig sind; die veilchenblauen Lösungen der neutralen Salze werden schon in einigen Tagen missfarbig braun und liefern dann beim Ansäuern neben wenig Nitrohydrochinon schwarzbraune Niederschläge von wechselnder Zusammen-setzung; etwas dauerhafter sind die sauren Salze, wovon man am leichtesten das Baryumsalz erhält durch Kochen von Baryumcarbonat mit Nitrohydrochinon und Wasser.

Eine Oxydation zum Chinon gelingt beim Nitrohydro-chinon ebenso wenig wie beim Dinitrohydrochinon; erst ent-stehen braune, schwer lösliche Substanzen von ausgesprochenem Phenolcharakter, dann Produkte tiefgehenden Zerfalles.

Diacetylnitrohydrochinon: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{(2)}(\text{OOC} \cdot \text{CH}_3)_{(2)}$

bildet sich leicht beim Kochen des Nitrohydrochinons mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat; das mit Wasser ausgefällte und gründlich ausgewaschene Roh-produkt wird am besten nochmals aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt. Gewöhnlich haften Spuren einer Verunreinigung hartnäckig an, wodurch der Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt wird. Das Diacetat krystallisirt in farblosen Tafeln oder flachen Prismen, bei rascher Abscheidung aus 95procent. Alkohol auch in langen, feinen, stark glänzenden Nadeln; in Wasser ist es unlöslich, in Alkohol beim Kochen sehr leicht, bei Zimmer-wärme mässig löslich. Gegen 86° schmilzt es und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch; kleine Mengen lassen sich fast unzersetzt destilliren. Durch die Gefrierpunktserniedrigung in

Naphtalin als Lösungsmittel wurde das Molekulargewicht zu 228 bestimmt, während sich 239 berechnet für die Formel $C_6H_3(NO_2)(OOC \cdot CH_3)_2$.

Schon durch verdünnte, kalte Natronlauge wird das Diacetat langsam verseift und geht mit veilchenblauer Farbe in Lösung; beim Ansäuern schlägt die Farbe in Gelbroth um, und der Flüssigkeit lässt sich durch Ausschütteln mit Aether Nitrohydrochinon entziehen. Kaltes, wässriges Ammoniak bewirkt schrittweise Verseifung; zuerst entsteht eine braungelbe Lösung, welche das Ammoniumsalz eines Monoacetates enthält; später wird auch die zweite Acetylgruppe abgespalten und die rein violette Flüssigkeit enthält jetzt das neutrale Ammoniumsalz des Nitrohydrochinons. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich das Diacetat mit gelber Farbe leicht auf; durch Wasserzusatz erhält man eine rothgelbe Lösung, aus der man mit Aether reines Nitrohydrochinon ausschütteln kann.

Eigenthümlich ist das Verhalten gegen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5; bei 0° löst sich die Substanz darin leicht auf; wird die Lösung nach mehrstündigem Stehen auf Eis gegossen, so fällt unverändertes Diacetat aus, wenn die Wärme nicht merklich über 0° gestiegen ist; unterbricht man aber die Kühlung und lässt die Temperatur auf 15°–20° ansteigen, so tritt unter langsamer Gasentwicklung vollständige Zersetzung ein; ausser etwas Oxalsäure konnte nichts Fassbares erhalten werden; die tief gelbe Farbe der Flüssigkeit wird durch geringe Mengen eines phenolartigen Körpers bedingt.

Dibenzoylnitrohydrochinon: $C_6H_3(NO_2)(OOC \cdot C_6H_5)_2$
(2) (1.4)

ist leicht darstellbar durch Schütteln von Nitrohydrochinon mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Man darf nur geringe Mengen sehr verdünnter Natronlauge auf einmal zusetzen, da sonst die bereits gebildete Verbindung sich rasch wieder spaltet, und muss rasch arbeiten. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man das Rohprodukt leicht rein. Das Dibenzooat löst sich in Wasser nicht, in siedendem Benzol sehr leicht, in siedendem Alkohol mässig; der Unterschied der Löslichkeit bei Siedehitze und bei Zimmerwärme ist sehr gross für Benzol und für Alkohol. Die Verbindung krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei der Abscheidung aus

Benzol zu grossen Halbkugeln angeordnet sind; sie schmilzt unzersetzt, aber nicht ganz scharf bei 140° — 142° , und verkohlt in hoher Temperatur ohne zu destilliren. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Dibenzolat genau wie das Diacetat; gegen Alkalien dagegen ist es etwas beständiger; Ammoniak bewirkt auch beim Kochen nur spurenweise Verseifung, Sodalösung greift nur beim Kochen an und verdünnte kalte Natronlauge zersetzt zwar die frisch dargestellte Verbindung allmählich, aber nicht mehr die bei 100° getrocknete; setzt man jedoch der Natronlauge Alkohol zu oder kocht, so erfolgt die Verseifung rasch.

Durch Bestimmung der Gefrierpunktniedrigung von Naphtalin wurde das Molekulargewicht zu 391, 349, 381, 343, also im Mittel zu 366 bestimmt, während die Formel $C_{12}H_8(NO_2)(COO.C_6H_5)_2$, 363 verlangt.

Löst man Dibenzolnitrohydrochinon bei 0° in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5, lässt im Verlaufe von 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 26° ansteigen und giesst dann die Mischung auf Eis, so erhält man einen gelblichen Niederschlag, der in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, jedoch aus viel siedendem Aether oder Eisessig umkrystallisirt werden kann. Man erhält so ein farbloses, sandiges Krystallpulver. Die Substanz schmilzt unzersetzt bei 218° — 220° und erstarrt wieder krystallinisch beim Abkühlen; auf dem Platinblech rasch erhitzt, verpufft sie schwach; von kalter concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Färbung gelöst und durch Wasser unverändert ausgefällt. Mässig verdünnte Natronlauge bewirkt schon in der Kälte langsame aber vollständige Verseifung unter Bildung einer rein violetten Lösung; auf Schwefelsäurezusatz scheidet sich ein Niederschlag von nicht ganz reiner m-Nitrobenzoesäure aus, während man der gelbrothen Lösung durch Aether Nitrohydrochinon entziehen kann. Es tritt also unter diesen Umständen Nitrirung ein, aber nur in den Benzoylgruppen, nicht in der gewünschten Weise unter Bildung eines Aethers des Dinitrohydrochinons; das Nitrirungsprodukt besteht der Hauptsache nach aus Di-m-Nitrobenzoyl-Nitrohydrochinon.

Eine Mischung aus 6 Grm. Nitrohydrochinon, 6 Grm. Methyljodid, 3 Grm. Aetzkali und 20 Grm. Methylalkohol wurde im Einschmelzrohr 6 Stunden lang auf 100° erhitzt und

hierauf der tiefbraune Inhalt des Rohres, welcher schwach sauer reagierte, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die übergegangene Substanz — 2,1 Grm. — erwies sich als einheitlich und konnte durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften leicht mit dem von Weselsky und Benedikt¹⁾ auf anderem Wege gewonnenen Nitrohydrochinonmonomethyläther identificirt werden. (In grossen flachen Prismen erhält man den Körper, wenn man seine Lösung in verdünntem wässrigen Ammoniak freiwillig verdunsten lässt, wobei in Folge des schwach ausgesprochenen Säurecharakters das Ammoniak allmählich entweicht.) Nach dem Abtreiben mit Wasserdampf wurde der erkaltete Rückstand von ausgeschiedenem Harze abfiltrirt, und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, wobei noch 1,6 Grm. reines, unverändertes Nitrohydrochinon zurückgewonnen wurden. Aus der Mutterlauge vom Umkrystallisiren des Monomethyläthers wurde eine sehr geringe Menge gelber Nadeln erhalten, welche sich durch ihre Unlöslichkeit in Natronlauge und durch ihren Schmelzpunkt (71°) als Nitrohydrochinondimethyläther erwiesen.

Bei der grossen Aehnlichkeit, welche Mononitrohydrochinon und das gewöhnliche Dinitrohydrochinon zeigen, dürfte es zweckmässig sein, die hauptsächlichsten Unterschiede hervorzuheben.

Mononitrohydrochinon krystallisirt wasserfrei; sein neutrales Baryumsalz ist leicht löslich; sein saurer Methyläther krystallisirt in orangegelben Prismen, schmilzt bei 83° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; sein Diacetat krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 86°.

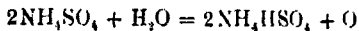
Dinitrohydrochinon krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser; sein neutrales Baryumsalz bildet in Wasser fast unlösliche, schwarze Nadeln; sein saurer Methyläther krystallisirt in trübgrünlichen Nadeln, schmilzt bei 102° und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; sein Diacetat krystallisirt in schwefelgelben Nadeln vom Schmelzp. 96°.

Die verhältnissmässig glatte Ueberführung des o-Nitrophenols in Nitrohydrochinon zeigt, dass wir in dem überschwefelsauren Ammonium ein neues Oxydationsmittel gewonnen

¹⁾ Weselsky u. Benedikt, Wien. Mon. 2, 369.

Elbs: Verfahren z. Darst. v. überschweiflgs. Ammonium. 185

haben, dessen Verwendung in manchen Fällen von Werth sein wird. Es kann in saurer, alkalischer und neutraler Lösung gebraucht werden und gestattet, berechnete Mengen Sauerstoff zur Wirkung zu bringen, da die Umsetzung genau im Sinne der Gleichung:



erfolgt. Auch der Umstand, dass das Oxydationsmittel farblos ist und ohne Erzeugung eines Niederschlages wirkt, dürfte unter Umständen von Wichtigkeit sein. Im Handel findet sich das Präparat zur Zeit noch nicht und aus diesem Grunde wird in der folgenden Mittheilung eine gute Darstellungsmethode beschrieben.

CXXX. Verfahren zur Darstellung von überschweifelsaurem Ammonium;

von

K. Elbs.

Der Entdecker der überschweifelsauren Salze, Marshall¹⁾, hat über ihre Eigenschaften eingehende Angaben gemacht und den Weg zur Gewinnung des überschweifelsauren Kaliums und Ammoniums genau beschrieben. Löwenherz²⁾, welcher behufs Feststellung der Constitution das überschweifelsaure Kalium weiterhin untersucht hat und sich für die Formel $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ entscheidet, während Marshall KSO_4 bevorzugt, änderte an der Darstellungsweise nichts.

Berthelot³⁾ gebührt das Verdienst, gefunden zu haben, dass es für die vortheilhafte Erzeugung überschweifelsaurer Salze durch Elektrolyse angesäuertes Sulfate wesentlich ist, an der Anode eine hohe Stromdichte zu verwenden, der Kathode dagegen zur Verminderung des Leitungswiderstandes eine grosse Oberfläche zu geben. Unter diesen Umständen erhielt Berthelot bei Verwendung einer Stromstärke von 3 A während 15—20 Stunden jeweils 40—60 Grm. reines, krystallisirtes, überschweifelsaures Ammonium, was auf die verbrauchte Elek-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, Trans. 771; (Rep. 932).

²⁾ Chem. Zeitg., 1892, 838.

³⁾ Compt. rend. 114, 876. (1892).

trichitätsmenge berechnet, einer Ausbeute von $15,5\%$ — $23,7\%$ entspricht; weniger günstig waren die Ergebnisse beim Kaliumsalze. Arbeitet man nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren, so werden durchschnittlich 65% der dem Stromverbrauch entsprechenden Menge von überschwefelsaurem Ammonium erhalten; dieses Salz ist somit eine leicht zugängliche Substanz geworden.

In einem Bechergläse steht eine poröse Thonzelle von 80—100 Ccm. Inhalt; eine cylindrisch gebogene Bleiplatte umschliesst als Kathode die Thonzelle, welche als Anode eine Platindrahtspirale von etwa 0,5 Quadratcm. Oberfläche enthält. Als Kathodenflüssigkeit dient ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen Wasser und concentrirter Schwefelsäure, als Anodenflüssigkeit eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ammonium in einer Mischung aus 8 Raumtheilen Wasser und 1 Raumtheile Schwefelsäure. Das Becherglas ist bis zum Rande in eine mit Eis gefüllte Schale eingebettet. Man elektrolysiert mit einem Strom von 2—3A, zu dessen Erzeugung bei einem inneren Widerstand der Stromquelle von rund $1\ \Omega$ etwa 8V Spannung erforderlich sind. Jeweils nach 3—4 Stunden unterbricht man die Elektrolyse, filtrirt den Inhalt der Thonzelle durch Glaswolle, saugt ab und streicht den Trichterinhalt auf poröse Thonplatten, während man das Filtrat mit überschüssigem krystallisirtem Ammoniumsulfat versetzt und durch kräftiges Schütteln wieder mit diesem Salze sättigt. Die klare Lösung wird in die Thonzelle abgegossen und wiederum elektrolysiert. Jede Beschickung, ausgenommen die erste, liefert so 20—40 Grm. überschwefelsaures Ammonium, vorausgesetzt, dass die Temperatur im Innern der Thonzelle sich stets zwischen 10° — 20° hält und das Ammoniumsulfat sowie die Schwefelsäure rein sind. Die Schwefelsäure an der Kathode wird durch die einwandernden Ammoniumjonen neutralisirt und schliesslich alkalisch, womit eine fast plötzliche Schwächung des Stromes eintritt, da hierdurch die Leitfähigkeit abnimmt und die elektromotorische Gegenkraft wächst; von diesem Zeitpunkte ab muss frische Schwefelsäure eingefüllt werden. Andererseits verarmt die Anodenflüssigkeit durch Auswanderung der Ammoniumjonen an Ammoniak und reichert sich durch Einwanderung von (SO_4) -Jonen an Schwefelsäure an; diese

Veränderung wird durch die Abscheidung von überschwefelsaurem Ammonium und durch die periodische Sättigung mit Ammoniumsulfat nicht ausgeglichen, weshalb man jeweils nach 2—3 Operationen in die Anodenlösung unter Eiskühlung so viel mit Ammoniumsulfat gesättigte Ammoniakflüssigkeit durch einen Trichter mit capillarem Rohr einfließen lässt, bis sie nur noch schwach sauer reagirt; eine hierbei allenfalls eintretende Fällung besteht aus überschwefelsaurem Ammonium und wird sammt der Flüssigkeit in die Thonzelle gegossen. In der eben besprochenen Veränderung der Anodenflüssigkeit liegt der Grund, weshalb es unvortheilhaft ist, eine Fällung ununterbrochen 15—20 Stunden lang zu elektrolysiren; denn die anfänglich rasch vor sich gehende Bildung von überschwefelsaurem Ammonium verlangsamt sich später und nach 3—5 Stunden wird die Ausnutzung des Stromes so ungenügend, dass man zweckmässig die Anodenflüssigkeit erneuert. Die geringere Ausbeute bei der ersten Operation im Vergleich mit den späteren rührt davon her, dass, bevor Ausscheidung von überschwefelsaurem Ammonium eintritt, erst die Lösung damit gesättigt sein muss; in den weiteren Beschickungen ist dies von vornherein der Fall. Um nach der letzten Operation das noch in der Lösung vorhandene überschwefelsaure Salz nicht zu verlieren, fällt man es durch vorsichtigen Zusatz einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat oder Acetat als überschwefelsaures Kalium aus. Die directe Darstellung von überschwefelsaurem Kalium ist überhaupt nicht lohnend und man gewinnt dieses Salz zweckmässig immer durch doppelte Umsetzung aus dem Ammoniumsalz. Bei Zimmerwärme lösen 100 Thle. Wasser ungefähr 2 Thle. überschwefelsaures Kalium, dagegen 65 Thle. überschwefelsaures Ammonium.

Das nach dem obigen Verfahren gewonnene Ammoniumsalz enthält durchschnittlich 3%—5% Verunreinigungen, zum grösseren Theile aus Ammoniumsulfat, zum kleineren aus Ammoniumalaun bestehend, dessen Aluminium aus der Thonzelle stammt. Ganz rein erhält man das Salz durch Umkrystallisiren aus lauem Wasser; doch erleidet man bei seiner grossen Löslichkeit erheblichen Verlust, da der in Lösung bleibende Antheil in Folge seiner Zersetzlichkeit fast ganz verloren geht. Um grössere Mengen zu reinigen, krystallisirt

man deshalb nur einen kleinen Bruchtheil um, löst die reinen Krystalle in Wasser und deckt die Hauptmenge auf einem Saugtrichter mit dieser Lösung; derart gereinigtes und sorgfältig über Chlorcalcium getrocknetes überschwefelsaures Ammonium hält sich Monate lang und wahrscheinlich auch Jahre lang ohne merkliche Zersetzung. Als Beleg für die Brauchbarkeit der Darstellungsmethode diene das Ergebniss einer Reihe von 10 quantitativ durch Strommessung, Zeitmessung und Wägung der Ausbeute durchgeführten Versuchen. Die erste, ausser Rechnung bleibende Beschickung lieferte eine Ausbeute von 34,2%, die 10 folgenden 58,2%, 55,9%, 76,8%, 61,0%, 50,7%, 84,8%, 68,5%, 61,6%, 81,5%, 64,8%, im Mittel 66,4%. Mit der mir zu Gebote stehenden, in der Chemikerzeitung¹⁾ genau beschriebenen Stromquelle kann man bequem in einem Tage 70—80 Grm. überschwefelsaures Ammonium darstellen.

Es möge noch erwähnt sein, dass an Orten, wo frisches Brunnenwasser zur Verfügung steht, die Eiskühlung sich vortheilhaft dadurch ersetzen lässt, dass man an Stelle des Bleicylinders als Kathode eine von Wasser durchströmte bleierne Kühlschlange verwendet, an welche behufs Stromzuleitung ein Kupferdraht angelöthet ist.

Untersuchung eines Dekanaphtens der kaukasischen Naphta;

von

W. Rudevitsch.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die Ansicht, dass die Terpene zu derselben Klasse von Verbindungen gehören, wie die Naphtene und deren dritte isologische Reihe bilden, wurde zum ersten Mal von Hrn. Prof. Markownikoff²⁾ bestimmt ausgesprochen. In letzterer Zeit ist auch von Baeyer³⁾ dieser Meinung beigetreten.

Die Uebergänge von den Terpenen zu den Naphtenen sind schon seit langer Zeit bekannt. Die Möglichkeit des umgekehrten Ueberganges aber fing erst in letzterer Zeit dank den Arbeiten Berkenheim's, von Baeyer's und anderer an sich zu realisiren. Diese Arbeiten jedoch bezogen sich lediglich auf Naphtene, die entweder aus Menthol gewonnen, oder aber auf synthetischem Wege hergestellt waren; während es doch interessant war, Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-4} unmittelbar aus natürlichen Naphtenen zu erhalten. Obgleich

¹⁾ Chem. Zeitg. 1893, 17, Nr. 5 u. 7.

²⁾ Journ. d. Russ. Ch. Ges. [2] 21, 130 u. Centr. 1892, 211 u. 519.

³⁾ Ber. 25, 1840 u. 2122.

schon mehrere Versuche in dieser Richtung angestellt worden sind (Konowaloff¹⁾, Schukowsky²⁾, Subkoff³⁾, ist man doch noch zu keinem befriedigenden Resultate gelangt. In Folge dessen unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Markownikoff eine Arbeit, die zum Zweck hatte, aus dem bei 168°—170° siedenden Dekanaphten den Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₈ zu gewinnen und dessen Eigenschaften zu untersuchen. Diese Aufgabe war auch insofern von Interesse als das zum Versuche genommene Dekanaphten seiner Siedetemperatur und seinem spec. Gew. nach dem Menthonaphten Berkenheim's⁴⁾ und auch dem Dekanaphten von Stschukareff⁵⁾ aus Terpinhydrat glich. Durch Untersuchung dieses Dekanaphtens konnte man die Identität oder die Verschiedenheit dieser drei Stoffe feststellen.

Das bei 168°—170° siedende von Subkoff im hiesigen Laboratorium aus kaukasischer Naphta ausgeschiedene Dekanaphten wurde verwendet. Subkoff giebt in der Beschreibung seiner Arbeit das spec. Gew. desselben zu D₄^o = 0,8073 an.

Der Uebergang zu C₁₀H₁₆ sollte durch das Dibromid C₁₀H₁₆Br₂ bewerkstelligt werden und musste man zu diesem Zwecke, als Zwischenprodukt, das Monochlorid und Naphtylen zu erhalten suchen.

Das Dekanaphten wurde auf gewöhnliche Weise chlorirt. Bei der Fractionirung der Chloride wurden die Fractionen 213°—215° und 215°—218° erhalten. Die Chlorbestimmung in demselben gab folgendes Resultat: 1. Cl = 20,14% und 2. Cl = 20,36%. Berechnet für C₁₀H₁₈Cl: Cl = 20,34%. Das spec. Gew. der Fraction 213°—215° D₄^o = 0,9574, der Fraction 215°—218° D₄^o = 0,9644. Nach ihrem Siedepunkte sind diese Chloride von dem Menthylchlorid (209°—211°) verschieden.

Die beiden Chloride wurden in Naphtylene übergeführt, welche bei 167°—168° und 169°—172° siedeten. Sie wurden analysirt und besaßen alle Eigenschaften, die für die Naphtylene so charakteristisch sind. Das Naphtylen von 167°—169° hat dasselbe spec. Gew. und denselben Siedepunkt, wie das Menthen von Berkenheim.⁶⁾

Neben Naphtylenen wurde noch ein höher siedender Körper gebildet. Er besaß den Siedepunkt 237,5°—239,5° (corr.) Die Analyse gab folgende Zahlen:

¹⁾ Journ. d. Russ. Ch. Ges. 23, 440.

²⁾ Das. 24, 201 u. Ber. 1892, 571 (c).

³⁾ Unveröffentl. Untersuchung.

⁴⁾ Ber. 1892, 688.

⁵⁾ Journ. d. Russ. Ch. Ges. 22, 296.

⁶⁾ Ber. 1892, 690.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2.C_6H_5$:
	1.	2.	
C	72,93	72,91	72,73 %
H	11,36	11,26	11,11 ..

Der auf diese Weise erhaltene Essigsäureester des Dekanaphtenalkohols ist farblos, recht dickflüssig und besitzt einen angenehmen Fruchtgeruch. Sein sp. Gew. ist $D_4^0 = 0,9323$.

Durch Verseifung desselben wurde Dekanaphtenalkohol, der mit einem Dephlegmator bei 220° $227''$ ganz überging, gewonnen. Die Hauptfraction siedete bei $223,5^\circ - 225,5^\circ$ (corr.) Die Analyse gab folge Zahlen:

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{12}OH$:
	1.	2.	
C	76,65		76,92 %
H	12,92		12,82 ..

Der Dekanaphtenalkohol ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, farblos und hat den charakteristischen Geruch des Naphtenols. Beim Erkalten auf -18° wird er sehr dickflüssig, krystallisirt jedoch nicht. Sein spec. Gew. ist $D_4^0 = 0,9064$. — Durch Einwirkung von Carbanil auf diesen Alkohol wurden glänzende Nadeln, die bei $232^\circ - 234^\circ$ schmolzen, erhalten.

Um einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ zu erhalten, wurden die beiden Fractionen der Naphtylene zusammengenommen, in Dibromid übergeführt und dasselbe mit Chinolin erhitzt nach der Methode, welche Subkoff im hiesigen Laboratorium schon früher angewandt hat. Das Resultat dieses Versuches war aber negativ. Der erhaltene Kohlenwasserstoff, der beim Dephlegmiren wieder in zwei Fractionen vom Siedep. $167 - 169^\circ$ und $169^\circ - 172^\circ$ zerfiel, hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$. Es wurden also Naphtylene regenerirt. Ein analoges Verhalten hat auch v. Baeyer¹⁾ unlängst mit dem Dibromide des Tetrahydrobenzols, also Hexanaphtylen, beobachtet.

Unter denselben Bedingungen verhält sich das Dibromid des Menthens ganz anders: denn mit Chinolin gab es den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, welcher seinen Eigenschaften nach mit dem von Berkenheim²⁾ durch Einwirkung von alkoholischem KOH auf dasselbe Dibromid gewonnenen identisch war. Das Dibromid des Menthens unterscheidet sich auch in anderer Hinsicht von dem des Naphtylens: Während das erste unter vermindertem Drucke ohne Zersetzung destillirt, zerlegt sich das zweite unter denselben Bedingungen..

Aus dem Dekanaphtylen versuchte ich ausserdem den Uebergang zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ zu erzielen. Nach Brühl³⁾ erhält man beim Erhitzen von Menthen oder Menthol mit wasserfreiem Kupfersulfat bei $250^\circ - 280^\circ$ Cymol. Nachdem ich Brühl's Experiment mit Menthen wiederholt hatte,

¹⁾ Ber. 1893, 229.

²⁾ Das. 1892, 695.

³⁾ Das. 24, 3374 u. 25, 143.

verfuhr ich auf dieselbe Weise mit meinem Naphtylen vom Siedep. 167"—169". Das mit Wasserdämpfen abdestillirte Produkt siedete über Na bei 173"—176". Dieser Kohlenwasserstoff hat den Geruch nach Petroleum. Er entfärbt stark Brom, sogar beim Abkühlen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für	
C	88,24	$C_{10}H_{16}$:	$C_{10}H_{14}$:
H	12,10	88,23	89,55
		11,77	10,45

Die Zahlen der Analyse entsprechen am meisten der Formel $C_{10}H_{16}$. Da ich vermuthete, dass ein Theil des Naphtylens nicht reagirt hatte, so erwärmte ich den Kohlenwasserstoff von Neuem mit Kupfersulfat, doch auch danach siedete er bei derselben Temperatur und gab bei der Analyse die der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechenden Zahlen.

Alle oben angeführten Reactionen des Dekanaphtens lassen schliessen, dass das Dekanaphten aus Naphta und Berkenheim's Menthonaphten nicht identisch sind.

Moskau, im Juni 1893.

Herrn Dennstedt zur Antwort;

von
C. Stoehr.

Vor Kurzem habe ich in meiner Abhandlung: „Ueber Pyrazine und Piperazine“¹⁾ die Ansichten Dennstedt's wiederlegt, welche er in einer Bemerkung²⁾ über mein Dimethyldiazin zum Ausdruck brachte. Hr. Dennstedt fasst jetzt in einer „Erwiderung“³⁾ diese Widerlegung als Vorwurf auf, und scheint der Anschauung zu huldigen, dass es ihm wohl zustehe, die zweifellos erwiesenen Thatsachen meiner Untersuchungen in Frage ziehen zu dürfen, nicht aber mir, die völlige Grundlosigkeit seiner Zweifel darzuthun. Wenn durch das, was ich in zwei Abhandlungen⁴⁾ über das Dimethyldiazin mittheilte, wenn durch die genauen Resultate meiner analytischen Untersuchung der freien Base, sowie einer Reihe ihrer Salze, durch die Ergebnisse der Oxydation und der Reduction, wenn durch das Verhalten gegen Jodmethyl, sowie gegen salpetrige Säure — wenn durch all' dieses Hr. Dennstedt nicht überzeugt werden konnte von der Richtigkeit meiner Auffassung, wenn für ihn die Einwirkung von salpetriger Säure gleichbedeutend scheint mit Bildung einer Nitrosoverbindung, so wäre es allerdings das Gerathenste, jede weitere

¹⁾ Dies. Journ. 2] 47, 439.

²⁾ Ber. 25, 259.

³⁾ Dies. Journ. [2] 48, 95.

⁴⁾ Das. 43, 156 u. Ber. 24, 419.

Aeusserung des Hrn. Dennstedt, namentlich wenn sie eines sachlichen Charakters entbehrt, mit Stillschweigen zu übergehen. Für dieses Mal noch möchte ich indess die irrthümlichen Anschauungen richtig stellen, welche aus seiner „Erwiderung“ sprechen.

So lag es keineswegs in meinem Interesse, wenn Hr. Dennstedt seine Arbeit aufgab, schon deshalb nicht, weil ja das Wesentlichste durch meine Untersuchung bereits Erledigung gefunden hatte, für ihn nichts mehr zu untersuchen verblieben war, es sei denn eine Bestätigung meiner Resultate zu geben oder aber eine Widerlegung derselben, eine thatsüchliche Begründung seiner eignen, gegentheiligen Ansichten; hierzu war Hr. Dennstedt nicht allein berechtigt, sondern meiner Ansicht nach sogar verpflichtet.

Ein weiterer Irrthum des Hrn. Dennstedt ist es, wenn er glaubt, es habe erst seiner Intervention bedurft, mich auf die Arbeiten Étard's hinzuweisen. Waren diese mir auch noch unbekannt zu Beginn meiner Untersuchung, so hatte ich mich doch längst mit ihnen vertraut gemacht, als meine von Hrn. Dennstedt commentirte Abhandlung in den „Berichten“ erschien. Wenn ich Étard nicht erwähnte, so geschah dies mit Absicht. Keinem aufmerksamen Leser dieser Arbeit Étard's, dessen Ansichten Hr. Dennstedt zu den seinigen macht, kann es nämlich verborgen bleiben, dass seine analytischen Resultate z. Th. unrichtig sind, von seinen eignen Formeln bis zu $3,5\%$ abweichend und insofern werthlos erscheinen zur Beurtheilung der Constitution der in Frage kommenden Körperklasse. Angesichts meiner abweichenden analytischen Befunde konnte ich solches bei einem Hinweis auf diese Arbeit unmöglich mit Stillschweigen übergehen. Einstweilen aber lag für mich nicht die geringste Veranlassung vor, diese Étard'sche Arbeit einer Kritik zu unterziehen. Das machte erst Hr. Dennstedt nöthig, als er Étard citirte, dessen Untersuchungen das Prädicat „oberflächlich“ beilegte und meine Resultate so unmotivirt in Zweifel zu ziehen versuchte.

Heute nun wirft sich Hr. Dennstedt zum Sachwalter eben dieses Herrn Étard auf und liefert für seine eignen „Gründe“ den besten Werthmesser dadurch, dass er sie verleugnet. Mit ein paar hypothetischen, schablonenhaft abgeleiteten Bildungsgleichungen sollte man doch nicht erwiesene Thatsachen in Frage zu ziehen versuchen, namentlich dann nicht, wenn man seine Ansichten nicht auch experimentell zu erhärten vermag und eine sachliche Widerlegung als Vorwurf empfindet.

Kiel, im Juli 1893.

Einwirkung von Aethylendiamin auf Nitrophenole, deren Aether und corresp. Halogenverbindungen;

von

Dr. K. Jedlicka.¹⁾

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks und einwerthiger primärer Amine auf Phenole, Nitrophenole und deren Aether sowie auf aromatische Nitrohalogenkohlenwasserstoffe sind zahlreiche Mittheilungen gemacht worden.

Viel weniger untersucht ist das Verhalten der letzteren Körper zu den mehrwerthigen aliphatischen und aromatischen Aminen.

Namentlich aussichtsvoll schienen Versuche mit dem Aethylendiamin zu sein, welches sich durch hochgradige Alkalescenz auszeichnet und auch den Vorzug hat, den relativ leicht zugänglichen Stoffen anzugehören.

Auf den Wunsch von Hrn. Prof. V. Merz habe ich einen Theil der hier gegebenen Aufgabe übernommen, und es sind nachfolgend genannte Stoffe auf ihr Verhalten zu Aethylendiamin (75proc. Präparat) untersucht worden:

- a) o-Nitrophenol, o-Nitranisol und o-Bromnitrobenzol.
- b) p-Nitrophenol, p-Nitranisol und p-Bromnitrobenzol.
- c) Dinitrophenol, Dinitranisol und Dinitrobrombenzol.
- d) Dinitrotertiärbutylphenol und dessen Methyläther.
- e) Pikrinsäure, Pikrinsäure-Methyläther und Pikrylchlorid.

a) o-Nitrophenol und Aethylendiamin.²⁾

5 Grm. o-Nitrophenol (2 Mol.) und 3 Grm. Aethylendiamin (theoretisch verlangt ca. 1,4 Grm. 75proc. Diamin) wurden im Rohr 10 Stunden lang auf 180°—190° erhitzt. Rohrinhalt eine schwarze Masse, welcher Alkohol nur

¹⁾ Auszug der Inaugural-Dissertation des Verfassers; Zürich 1891.

²⁾ Das bei den verschiedenen Versuchen angewandte Aethylendiamin enthält 75% wasserfreie Base. Alle Angaben beziehen sich auf die wasserhaltige Verbindung, was hier ausdrücklich hervorgehoben sein soll.

schmierige, dunkle Stoffe entzog. Nicht löslich ein kohleartig aussehender Rückstand.

Bei einem weiteren Versuch wurde nur auf 170° erhitzt. Nach 8 Stunden war das meiste o-Nitrophenol noch unverändert; bei längerem Erhitzen entstand wieder kohleartige Substanz, ohne dass die Reaction im gewünschten Sinne verlaufen wäre. Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin liess sich auch nicht spurenweise nachweisen.

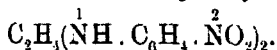
o-Nitranisol und Aethylendiamin.

Leichter als auf o-Nitrophenol wirkt das Aethylendiamin auf dessen Methyläther ein. Bekanntlich beobachtet man für Ammoniak das umgekehrte Verhalten.

5 Grm. o-Nitranisol wurden mit 3 Grm. Aethylendiamin (Theorie 1,3 Grm.) 10 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete nun eine braunschwarze und anscheinend krystallinische, mit hübschen, rothbraunen Nadelchen durchsetzte und von dunkelbrauner Flüssigkeit umgebene Masse. Beim Auskochen mit Alkohol blieben die Nadelchen im Rückstand. Dieselben schmolzen bei 190° und lieferten nach dem Umlösen aus heissem Benzol bei ihrer Analyse auf die empirische Formel, $C_{14}H_{11}N_2O_4$, stimmende Werthe.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2O_4$:	Gefunden:	
Kohlenstoff	55,62	55,35	— %
Wasserstoff	4,63	4,98	— „
Stickstoff	18,54	18,98	18,70 „

Die Reaction war somit in erwarteter Weise verlaufen, unter Bildung von Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin:



Der neue Dinitrokörper ist unlöslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, wenig löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Benzol, aus welchem Lösungsmittel kleine, orangerothe, verfilzte Nadelchen auskrystallisiren, die constant bei 190° schmelzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt er sich, jedoch ohne Verpuffung.

Die Ausbeute an reiner Verbindung betrug ca. 1 Grm. oder 20% vom Gewicht des angewandten Methyläthers. Die

Hauptmenge des Ausgangsmaterials war unverändert geblieben und fand sich im oben erwähnten heissen, alkoholischen Auszug.

Versuche mit einer Mischung aus gleichen Gewichtstheilen o-Nitranisol und Aethylendiamin (d. h. mit noch stärker überschüssigem Diamin), unter 4—8ständigem Erhitzen auf 160°—170°, lieferten Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin, ohne dass sich kohleartige Substanz, wie beim ersten Versuche, nebenbei bildete. Die Ausbeute an Dinitroverbindung liess aber wiederum viel zu wünschen übrig.

Beim Erhitzen der Ausgangsstoffe mit Weingeist (je 5 Grm. und 10 Ccm. Weingeist) erhöhte sich die Ausbeute an Dinitrodiamin nicht, sondern nahm im Gegentheil beträchtlich ab.

o-Bromnitrobenzol und Aethylendiamin.

Alkoholisches Ammoniak reagirt auf o-Bromnitrobenzol¹⁾ bei 180°—190°, Anilin²⁾ schon auf dem Wasserbad. Daher hatte es Interesse, das Verhalten auch des Aethylendiamins gegen obige Verbindung kennen zu lernen.

Bevor ich jedoch auf diese Versuche eingehe, gedenke ich zunächst der Darstellung des o-Bromnitrobenzols.

In der Literatur findet sich immer die Angabe, dass beim Nitriren von Brombenzol mit concentrirter Salpetersäure die o-Nitroverbindung nur in kleiner Menge entstehe. Es gelang mir aber durch Nitriren in der Kälte, unter Anwendung von Schnee und Kochsalz, wobei die Temperatur der Reaktionsmasse nie über -10° stieg, die Ausbeute an o-Bromnitrobenzol bis auf 40%, und 50% von derjenigen an Bromnitroverbindungen überhaupt zu erhöhen. Ich habe ferner versucht, das Brombenzol in einer Mischung von festem Kohlendioxyd und Aether zu nitriren. Die Temperatur der Salpetersäure betrug so ca. -40° — 50° ; nun fand jedoch absolut keine Reaction statt. Diese begann erst bei Unterbrechung der Kühlung, dann allerdings unter plötzlicher starker Erwärmung und Verschlechterung der Ausbeute an o-Bromnitrobenzol.

¹⁾ Walcker u. Zincke, Ber. 5, 111.

²⁾ Schöpf, das. 22, 104.

Zur Darstellung dieser Verbindung dürfte sich daher die Einhaltung einer Temperatur von ca. -10° als am geeignetsten erweisen.

o-Bromnitrobenzol und Aethylendiamin wirken auf dem Wasserbade auch beim anhaltenden Erhitzen weder direct noch in alkoholischer Lösung auf einander ein. Daher ist unter Verschluss zu arbeiten.

5 Grm. o-Bromnitrobenzol und 6 Grm. Aethylendiamin (Theorie 1,98 Grm.) wurden 8 Stunden lang auf 120° — 130° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand nun aus einer dunkelrothbraunen bis orangeröthen, krystallinischen Masse, umgeben von brauner Flüssigkeit (Aethylendiamin), nebst ziemlich viel öligter Substanz, die sich später als unverändertes o-Bromnitrobenzol erwies. Es wurde nun mit Wasser ausgekocht zur Beseitigung von bromwasserstoffsauerm Aethylendiamin, nachher successive mit Alkohol und Aether extrahirt, in welchen Solventien das o-Bromnitrobenzol sich löste, das übrigens nur durch wiederholtes längeres Auskochen mit Aether vollständig entfernt werden konnte. Zur vollständigen Reinigung wurde schliesslich die rückständige Verbindung aus heissem Benzol umkrystallisirt und so in Form orangeröther, verfilter Nadelchen erhalten, die bei 189° — 190° schmolzen. Ausbeute ca. 0,8 Grm. = 16% vom Gewicht des o-Bromnitrobenzols.

Ausser durch den Schmelzpunkt wurde die Verbindung auch noch durch eine Stickstoffbestimmung als Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin identificirt.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	15,54	15,62 %.

Da die Reaction in angeführtem Versuche nur eine theilweise war, wie das Vorhandensein von viel unverändertem o-Bromnitrobenzol bewies, wurde derselbe mit einem grossen Ueberschuss an Aethylendiamin wiederholt. (Angewandt 5 Grm. Bromnitrobenzol und 10 Grm. Aethylendiamin.) Die Ausbeute an Nitroamin blieb jedoch dieselbe. Erhitzen auf 160° lieferte auch kein besseres Ergebniss. Nun versuchte ich die Reaction durch den Zusatz von Alkohol zu begünstigen.

5 Grm. o-Bromnitrobenzol, 6 Grm. Aethylendiamin und 10 Ccm. Alkohol wurden 4 Stunden lang auf 120° — 130° erhitzt. Einwirkung beinahe Null. Nach weiteren 4 Stunden

unter Steigerung der Temperatur auf 140° bildete der Rohrinhalt eine rothbraune Flüssigkeit, durchsetzt von orangerothern, nadelförmigen Krystallen. Der grösste Theil des o-Bromnitrobenzols war jedoch noch unverändert geblieben. Ausbeute an Nitroamidoverbindung war ca. 0,5 Grm.

Mehrfach abgeänderte Versuche zur Gewinnung des Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamins aus einer Mischung von o-Nitroanilin und Aethylenbromid sind erfolglos verlaufen. Die beiden Körper reagirten kaum unterhalb 150° und beim anhaltenden Erhitzen auf höhere Temperatur entstanden dunkle, unerfreuliche Stoffe.

Hier sei gleich auch erwähnt, dass mit dem p-Nitranilin statt der isomeren o-Nitroverbindung sonst ganz ähnlich vorgenommene Versuche nicht förderlicher ausgefallen sind. —

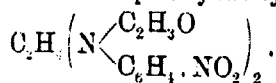
Dagegen haben schon vor längerer Zeit Gattermann und Høger¹⁾ das Di-m-Nitrodiphenyläthylendiamin durch Erhitzen einer Mischung vom m-Nitranilin und Aethylenbromid unschwer darstellen können.

(Zu Versuchen, um das Di-o- und Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamin nach oben angestrebtem Verfahren, jedoch unter Hinzunahme von unorganischen Basen zu erhalten, hat sich leider nicht mehr die Zeit gefunden).

Der Löslichkeitsverhältnisse des Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamins in den chemisch indifferenten, üblichen Solventien habe ich bereits gedacht. Es hat schwach basische Eigenschaften und löst sich daher nur in concentrirten Mineralsäuren. Wasser fällt die ursprüngliche Verbindung wieder aus in orangegelben Flocken, die, getrocknet, noch den Schmelzp. 189°—190° zeigen.

Acetylchlorid, sowie Benzoylchlorid wirken auf die Verbindung beim Erwärmen leicht ein unter Bildung eines Diacetyl-, resp. Dibenzoylderivats.

Diacetyldi-o-Nitrodiphenyläthylendiamin,



Wird Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt, so entweicht

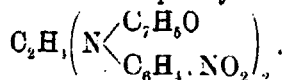
¹⁾ Ber. 17, 778.

alsbald Chlorwasserstoff und gleichzeitig tritt Lösung ein. Nach beendeter Reaction giesst man in Wasser, wobei die gebildete Acetylverbindung in schwach gelblich getärbten Flocken ausfällt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol kann sie leicht rein erhalten werden in kleinen, glänzenden, durchsichtigen Prismen, welche einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen und bei 215° — 216° schmelzen. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ebenso in heissem Benzol.

Der Stickstoffbefund stimmte genügend auf das erwartete Diacetyl-di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_4O_6$:	Gefunden:
Stickstoff	14,51	15,00 %.

Dibenzoyldi-o-Nitrodiphenyläthylendiamin,



Benzoylchlorid wirkt auf das Dinitrodiamin ungefähr so ein wie das Chloracetyl. Schliesslich ist das überschüssige Säurechlorid durch warme Sodalösung entfernt worden.

Der rückständige Körper krystallisirt nur schlecht und scheidet sich aus seinen Lösungen zuerst immer in syrupartigen Tröpfchen aus, um erst nach einiger Zeit zu erstarren. Am besten wird in heissem Benzol gelöst. Die beim Verdunsten erhaltene zähflüssige Masse erstarrt allmählich und bildet nach dem Zerkleinern ein weisses bis schwach gelbliches Pulver vom Schmelzp. 218° — 220° . Löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in heissem.

Der gefundene Stickstoffgehalt entspricht der Formel $C_{28}H_{27}N_4O_8$.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	10,98	11,00 %.

b) p-Nitrophenol und Aethylendiamin.

5 Grm. p-Nitrophenol und 3 Grm. Aethylendiamin (Theorie 1,4 Grm.) wurden im Rohr 14 Stunden lang auf 180° und, da eine irgendwie erhebliche Reaction offenbar nicht erfolgt war, noch 6 Stunden lang auf 240° erhitzt. Rohrinhalt eine vollkommen schwarze, kohleartig aussehende Masse, welcher mit

Alkohol nur braune, syrupöse Produkte nebst unverändertem p-Nitrophenol zu entziehen waren. Ich habe den Rückstand mit Nitrobenzol ausgekocht, filtrirt und das Filtrat mit Aether versetzt, wobei braune Flocken ausfielen, die durch Wiederholung dieses Verfahrens gereinigt werden konnten und getrocknet ein gelbbraunes Pulver bildeten, vom Schmelzpunkt 216° — 217° .

Da die Ausbeute nur äusserst gering ausfiel (ca. 0,05 Grm.), so versuchte ich, dieselbe durch Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Aethylendiamin zu erhöhen.

5 Grm. p-Nitrophenol und 5 Grm. Aethylendiamin sind mehrere Stunden lang auf 160° — 170° und schliesslich 6 Stunden lang auf 190° — 200° erhitzt worden. Das Reactionsprodukt ist eine feste, strahlig krystallinische Masse von gelblicher Farbe, durchmischt mit sandartig aussehenden, intensiv gelbbraunen Körnchen, die beim Behandeln mit heissem Alkohol als unlösliches, gelbes Pulver zurückblieben. In der alkoholischen Lösung fanden sich nur unverändertes p-Nitrophenol und Aethylendiamin. Die Ausbeute an obigem pulverigen Körper war nicht reichlicher als vordem. Sein Schmelzp. (216° — 217°) sowie die anderen Eigenschaften lassen, auf Grund nachfolgender Mittheilungen, schliessen, dass Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamin entstanden war.

Relativ bessere Resultate erzielte ich mit einer Mischung aus:

p-Nitranisol und Aethylendiamin.

5 Grm. des Methyläthers und 3 Grm. Aethylendiamin (Theorie 1,3 Grm.) wurden 6 Stunden lang auf 160° — 170° erhitzt. Der Rohrinhalt ist eine compacte, krystallinische, schwarze Masse. Kein Druck vorhanden. Es wurde mit Alkohol ausgekocht, wodurch braune Produkte in Lösung gingen. Der pulverige, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht lösliche Rückstand liess sich aus heissem Nitrobenzol umlösen, wobei kleine Kryställchen erhalten wurden, die sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als zu Büscheln vereinigte Nadelchen von gelbbrauner Farbe erwiesen. Schmelzp. 216° . Ausbeute 0,7 Grm. = 14% vom Gewicht des angewandten Nitranisols.

200 Jedlicka: Einw. v. Aethylendiamin a. Nitrophenole etc.

Der Stickstoffbefund stimmte auf die Formel des Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamins: $C_2H_4(NH^1.C_6H_4^4.NO_2)_2$.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden:
Stickstoff	18,54	18,10 %.

Die Dinitroverbindung ist so gut als unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Nitrobenzol. Schmelzpunkt bereits mitgetheilt. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie ohne Verpuffung. Ihre basischen Eigenschaften sind fast Null. Sie löst sich allerdings in conc. Säuren, fällt aber auf Wasserzusatz unverändert aus.

Wie bei der Darstellung des Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamins, so versuchte ich auch hier durch Anwendung des entsprechenden Bromnitrobenzols eine bessere Ausbeute zu erzielen.

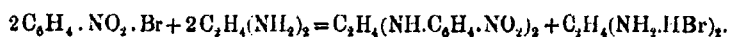
p-Bromnitrobenzol und Aethylendiamin.

3 Grm. p-Bromnitrobenzol und 3 Grm. Aethylendiamin (Theorie 1,18 Grm.) wurden im Rohr 8 Stunden lang auf 130° erhitzt. Das Reactionsprodukt ist eine feste, krystallinische, gelbbraune Masse. Ich habe dieselbe von entstandenem bromwasserstoffsäurem Aethylendiamin durch Wasser, von unverändertem, noch reichlich vorhandenem p-Bromnitrobenzol durch Auskochen mit Weingeist und Aether befreit. Der Rückstand, ein gelbbraunes Pulver, löste sich allein in heissem Nitrobenzol und krystallisirte daraus beim Erkalten in den vordem erwähnten mikroskopischen und bei 216° schmelzenden Nadelchen.

Auch der Stickstoffgehalt stimmte auf Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamin:

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	18,54	18,62 %.

Die Reaction war somit im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Die Ausbeute an Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamin betrug 1,1 Grm. gleich 37% vom Gewicht des Bromnitrobenzols. Auch hier war es merkwürdiger Weise nicht möglich, durch Anwendung eines Ueberschusses von Aethylendiamin

oder durch Erhöhung der Temperatur eine grössere Ausbeute zu erzielen. Keinen anderen Erfolg hatte der Zusatz von Weingeist.

c) o-p-Dinitrophenolmethyläther und
Aethylendiamin.

Versuche zunächst mit dem o-p-Dinitrophenol selbst und überschüssigem Aethylendiamin hatten keinen Erfolg. Bei ca. 160°—170° zeigte sich noch keine beachtenswerthe Reaction und nach längerem Erhitzen auf 190° trat Verkohlung ein und konnten nur dunkle, syrupöse Stoffe nachgewiesen werden.

Viel leichter reagirt der Methyläther des o-p-Dinitrophenols.

2 Grm. Dinitrophenolmethyläther und 4 Grm. Aethylendiamin (Theorie 0,4 Grm. 75procent. Verbindung) wurden in einem kleinen Kölbchen auf dem Wasserbad erhitzt, unter Zusatz von so viel Alkohol, dass der Aether eben in Lösung ging. Die in kurzer Zeit gelbbraun gewordene Flüssigkeit schied auch bald einen gelben, krystallinischen Körper aus. Da dessen Menge nach etwa 10 Minuten weiteren Erhitzens nicht mehr zunahm, wurde die Operation unterbrochen, die gelbe Verbindung abfiltrirt und mit heissem Alkohol gut ausgewaschen. Ich erhielt so ein schön gelbes, in den gewöhnlichen Solventien unlösliches, dagegen ziemlich leicht in heissem Nitrobenzol lösliches Pulver, aus dem es sich beim Erkalten in kleinen, gelben, eckigen Körnern ausschied, die auch bei starker Vergrößerung keine besondere Krystallform zeigten. Schmelzp. 302°—303°.

Der Stickstoffgehalt stimmte gut auf das erwartete Tetranitrodiphenyläthylendiamin, $C_{14}H_{12}N_8O_8 = C_2H_4[NH.C_6H_4(NO_2)_2]_2$.

Berechnet:		Gefunden:	
		1.	2.
Stickstoff	21,43	21,59	21,55 %.

Die Tetranitroverbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol etc., wenig löslich in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Nitrobenzol. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich der Nitrokörper vollständig indifferent.

Da die Ausbeute beim Erwärmen auf dem Wasserbad

relativ gering ausfiel, so habe ich den Versuch im Verschlussrohr bei höherer Temperatur wiederholt.

Dieselben Substanzmengen wie beim ersten Versuch wurden 3 Stunden lang auf 120° – 130° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete nun eine feste, krystallinische, gelb gefärbte Masse nebst etwas braunrother Flüssigkeit (Aethylendiamin). Nach dem Auskochen mit Alkohol wog der krystallinische, gelbe Rückstand 0,5 Grm. = 25% vom Gewicht des angewandten Methyläthers. Die Ausbeute war nicht besser geworden als beim Versuch auf dem Wasserbad.

Nun wurde das Tetranitrodiphenyläthylendiamin noch auf einem dritten Wege dargestellt, nämlich unter Benutzung von Bromdinitrobenzol (Br: NO_2 : NO_2 = 1:2:4).

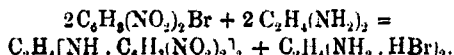
Bromdinitrobenzol und Aethylendiamin.

Wird zu einer alkoholischen Lösung des Bromdinitrobenzols etwas mehr als die berechnete Menge Aethylendiamin gesetzt, so färbt sich die hellgelbe Lösung sofort tief orangegelb und trübt sich beim Erwärmen alsbald unter Ausscheidung eines tiefgelben, krystallinischen Körpers. Man erwärmt bis zum Aufhören der Ausscheidung, lässt dann erkalten und filtrirt. Nun wird mit siedendem Wasser gut ausgewaschen, um das bei der Reaction entstandene bromwasserstoffsäure Aethylendiamin zu entfernen, und mit Alkohol und Aether nachgespült. Ich erhielt so auf 5 Grm. Bromdinitrobenzol 3,5 Grm. nahezu reines Tetranitrodiphenyläthylendiamin, d. h. gegen 90% der theoretischen Menge.

Aus Nitrobenzol umkrystallisirt, zeigte die Verbindung den bekannten Schmelzp. 302° – 303° . Auch eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die auf den Tetranitrokörper, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_8$, stimmen.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	21,42	21,53 %.

Die Reaction war offenbar im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gegangen:



d) Dinitrotertiärbutylphenol-Methyläther und Aethylendiamin.

Auf das Dinitrotertiärbutylphenol selbst (Schmelzp. 93°) wirkte Aethylendiamin auch bei 170° nicht in der gewünschten Weise ein, d. h. unter Bildung von Tetranitrodibutyl-diphenyl-äthylendiamin: $C_2H_4[NH \cdot C_6H_2 \cdot C_4H_9(NO_2)_2]_2$. Der Rohrinhalt ist ein dunkler, halbfester, ungleichlicher Körper, nebst brauner Flüssigkeit.

Ich erwärmte nun 2 Grm. Dinitrobutylphenol-Methyläther (Schmelzp. 102°) und 4 Grm. Aethylendiamin auf dem Wasserbade im offenen Gefäss. Der Methyläther schmilzt zuerst, erstarrt dann aber allmählich und bildet zuletzt eine compacte, hübsch krystallinische, intensiv gelbe Masse. Beim Auskochen mit Alkohol blieb sehr viel gelbe Substanz im Rückstand. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, äusserst wenig löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Benzol, aus dem hübsche, kleine, schwefelgelbe Nadelchen anschliessen, die bei 174°—175° schmelzen.

Ihr Stickstoffgehalt stimmte gut auf das erwartete Tetranitroditertiärbutyl-diphenyl-äthylendiamin: $C_{22}H_{28}N_6O_8$.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{22}H_{28}N_6O_8$:	1.	2.
Stickstoff	16,67	16,93	16,87 %.

Die Tetranitroverbindung besitzt keine basischen Eigenschaften.

Ausbeute an dieser Verbindung ca. 1 Grm. gleich 50% der theoretischen Menge.

Durch den Zusatz von etwas Weingeist bei sonst identischem Verfahren wurde die Ausbeute keine andere, wohl aber unter dem Einfluss einer etwas höheren Temperatur.

Ich erhitzte 2 Grm. Methyläther und 4 Grm. Aethylendiamin unter Verschluss 3 Stunden lang auf 120°—130°. Der Rohrinhalt ist neben einer braunen Flüssigkeit eine gelbbraune, krystallinische Masse. Der beim Auskochen mit Alkohol und Aether erhaltene Rückstand (fast völlig reine Tetranitrover-

bindung) wog, gut getrocknet, 1,2 Grm., = 60% der theoretischen Menge.

Zum Schluss dieser Versuchsreihe wurde noch Pikrinsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Pikrinsäure-Methyläther und Aethylendiamin.

Aethylendiamin erwies sich zu Pikrinsäure nicht reactionsfähiger als dem o-p-Dinitrophenol gegenüber. Unterhalb 190° bildeten sich dunkle, syrupöse Stoffe und bei 190° (anhaltendes Erhitzen) entstand eine schwarze, kohleartige, in Alkohol zum größten Theil unlösliche Substanz.

Mit dem Pikrinsäure-Methyläther reagirt das Aethylendiamin leicht. Setzt man zur alkoholischen Lösung ersterer Verbindung das Diamin (2 und 1 Mol.), so schlägt ihre hellgelbe Farbe fast momentan in ein intensives Braunroth um und bei nicht zu grosser Verdünnung beginnt alsbald eine krystallinische Ausscheidung. Man erwärmt dann kurze Zeit auf dem Wasserbad, lässt erkalten und filtrirt. Der so erhaltene neue Körper bildet nach dem Auskochen mit Alkohol ein schwefelgelbes, krystallinisches Pulver, welches unlöslich ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol etc., schwer löslich in siedendem Cumol, wenig löslich in kaltem, reichlich in heissem Nitrobenzol. Aus letzterer Lösung krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in hübschen kleinen, messinggelben Blättchen von lebhaftem Glanz, welche constant bei 230° schmelzen.

Das Analyse ergab auf ein Hexanitrodiphenyläthylendiamin, $C_{14}H_{10}N_6O_{12}$, stimmende Werthe.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
Kohlenstoff	34,85	34,44	35,08	— %
Wasserstoff	2,07	2,72	2,55	— „
Stickstoff	23,23	—	—	23,06 „.

Ausbeute an Hexanitroverbindung ca. 7 Grm. auf 10 Grm. Methyläther, entsprechend 70% der Theorie.

Das Hexanitrodiphenyläthylendiamin oder kürzer Dipikryläthylendiamin schmilzt bei 230°, bei weiterem Erhitzen tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es ohne Explosion.

Es zeigt einen schwach sauren Charakter, löst sich in kaustischen Alkalien mit braunrother Farbe und wird daraus durch überschüssige Säure unverändert gefällt. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung oder längerem Stehen tritt aber Zersetzung ein, unter Bildung von Aethylendiamin und Alkalimetallpikrat.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Hexanitroverbindung ebenfalls unverändert in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen. Auf Zusatz von Wasser fällt sie als solche in blassgelben Flocken vom Schmelzp. 230° wieder aus. Erwärmt man stärker, so wird Pikrinsäure abgespalten. Wasser bewirkt keinen Niederschlag mehr, dagegen scheidet sich bei genügender Concentration die Pikrinsäure allmählich in feinen Krystallnadeln ab.

Wie bei früheren Versuchen, so wurde auch hier noch das dem Nitrophenol entsprechende Halogennitrobenzol, also Pikrylchlorid, mit Aethylendiamin combinirt.

Pikrylchlorid und Aethylendiamin.

Ich setzte zu 10 Grm. des Chlorids in alkoholischer Lösung nach und nach 3,5 Grm. der Aethylenbase (Theorie 3,2 Grm.). Sofort trat intensive Dunkelbraunfärbung ein, unter starker Erwärmung (in concentrirter Lösung anfangs sogar lebhaftem Zischen und Aufwallen) und Ausscheidung von Dipikryl-Aethylendiamin nebst Aethylendiaminchlorhydrat.

Man lässt vollständig erkalten und filtrirt. Das gelbe, krystallinische Pulver wird zur Entfernung des Aethylendiaminchlorhydrats mit Wasser ausgekocht, dann mit siedendem Alkohol extrahirt und schliesslich aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung zeigte den Schmelzp. 230° , wie das mit dem Pikrinsäure-Methyläther dargestellte Präparat.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte genügend das Vorliegen des Dipikryläthylendiamins.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_6O_{12}$:	Gefunden:
Stickstoff	23,23	23,59 %.

Ausbeute an Tetranitroverbindung 9 Grm. gleich 92 % der theoretisch möglichen Menge.

Zusammenfassung.

Zweck der Untersuchung war zu ermitteln: ob Aethylendiamin auf Nitrophenole, deren Methyläther und entsprechende Halogennitrobenzole in analoger Weise wie das Ammoniak einwirke.

a) o-Nitrophenol reagirt mit Aethylendiamin nicht in verwerthbarer Weise; es wurden nur unerquickliche, dunkle, schmierige oder kohlige Stoffe erhalten.

o-Nitrophenolmethyläther dagegen reagirt bei 150°—160° unter Bildung von Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin: $C_2H_4(NH.C_6H_4.NO_2)_2$.

Bildet orangerothe, glänzende Nadelchen vom Schmelzp. 190°. Löst sich nicht in Wasser und kaltem Alkohol, schwer in heissem, leichter in warmem Benzol. Basische Eigenschaften nicht vorhanden. Ausbeute ca. 20%₁₀ der möglichen Menge. Wird nicht beeinflusst durch weiter erhöhte Temperatur oder den Zusatz von Alkohol.

o-Bromnitrobenzol condensirt sich mit Aethylendiamin nicht bei Wasserbadtemperatur (im Gegensatz zu Anilin), dagegen im Einschmelzrohr bei 120°—130° unter Bildung oben erwähnten Körpers. Ausbeute ca. 20%₁₀ der Theorie.

b) p-Nitrophenol scheint mit Aethylendiamin etwas leichter zu reagiren als o-Nitrophenol. Wenigstens konnte beim Erhitzen auf 180°—190° die Bildung von Di-p-nitrodiphenyläthylendiamin constatirt werden. Gelbbraunes, krystallinisches Pulver. Schmelzp. 216°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Cumol, leicht löslich in heissem Nitrobenzol.

p-Nitrophenolmethyläther verhält sich der o-Nitroverbindung ähnlich. Bei 160° bildet sich Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamin vom eben zuvor mitgetheilten Schmelzp. 216°. Ausbeute ca. 14%₁₀ der möglichen Menge.

p-Bromnitrobenzol reagirt wie die entsprechende o-Verbindung schon bei 130°. Ausbeute an Dinitrodiamin reichlich, doch war die Umsetzung unvollständig und konnte nicht

erhöht werden durch stärkeres Erhitzen oder Arbeiten in alkoholischer Lösung.

c) Dinitrophenol ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$). Die Reaction ist mit Aethylendiamin bei 160° gleich Null. Höhere Temperatur führt zur Bildung unerquicklicher Substanzen.

Dinitrophenolmethyläther condensirt sich mit Aethylendiamin verhältnissmässig leicht schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Dabei erhalten: Tetranitrodiphenyläthylendiamin, $\text{C}_2\text{H}_4[\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2$.

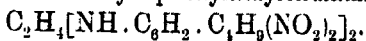
Intensiv citronengelbes, körniges Pulver. Schmelzp. 302° . Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heissem Nitrobenzol. Ausbeute ziemlich befriedigend. Wurde nicht erhöht bei Anwendung von reichlich überschüssigem Aethylendiamin oder durch Erhitzen unter Verschluss auf 180° .

Bromdinitrobenzol ($\text{Br}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$), setzt sich in alkoholischer Lösung mit Aethylendiamin schon in der Kälte sehr leicht um zu Tetranitrodiphenyläthylendiamin und bromwasserstoffsauerm Aethylendiamin.

Ersteres besitzt genau die gleichen Eigenschaften wie die aus dem Methyläther dargestellte Verbindung. Ausbeute ca. 90% der Theorie.

d) Dinitrotertiärbutylphenol ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{C}_4\text{H}_9:\text{NO}_2 = 1:2:4:6$) und Aethylendiamin reagiren bei 180° nicht in gewünschtem Sinne. Nur braune, ölige Substanzen wurden erhalten.

Dinitrotertiärbutylphenol-Methyläther wirkt schon auf dem Wasserbad leicht auf Aethylendiamin ein, unter Bildung von Tetranitrodibutyldiphenyläthylendiamin:



Gelbe Nüdelchen vom Schmelzp. 174° — 175° , unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in heissem, leichter in Benzol. Basische Eigenschaften gleich Null. Ausbeute ca. 50% der möglichen Menge. Erreichte beim Erhitzen auf 130° 60% .

208 Jedlicka: Einw. v. Aethylendiamin a. Nitrophenole etc.

e) Pikrinsäure und Aethylendiamin reagiren noch nicht bei 170°. Beim Erhitzen auf 190° bilden sich braune, syrupöse Substanzen.

Pikrinsäure-Methyläther wechselwirkt mit Aethylendiamin schon bei Wasserbadtemperatur. Hierbei entsteht Hexanitrodiphenyläthylendiamin oder kürzer Dipikryläthylendiamin: $C_2H_3[NH.C_6H_2(NO_2)_3]_2$.

Gelbe, glänzende, kleine Blättchen vom Schmelzp. 230°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wenig löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Nitrobenzol. Löst sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe. Beim Stehen oder Erwärmen dieser Lösung tritt Spaltung ein in Pikrinsäure und Aethylendiamin.

Dipikrylchlorid reagirt mit Aethylendiamin schon in der Kälte sehr heftig, unter Ausscheidung von Dipikryläthylendiamin nebst salzsaurem Aethylendiamin. Ausbeute an reiner Verbindung gut 90% der theoretischen Menge.

Aus den mitgetheilten Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die freien Nitrophenole reagiren durchwegs schlecht oder gar nicht mit Aethylendiamin.
2. Reactionsfähiger sind die Nitrophenolmethyläther und zwar um so mehr, je mehr Nitrogruppen sie enthalten.
3. Am besten condensiren sich mit dem Aethylendiamin die Chlor-, resp. Bromnitrobenzole und zwar auch diese zunehmend leichter mit der Zahl der Nitrogruppen.

Letztere Reactionen dürften das rationellste Verfahren zur Gewinnung der beschriebenen Verbindungen abgeben, da die Ausbeuten so entschieden am besten ausfallen.

Universität Zürich, Laborator. des Hrn. Prof. V. Merz.

Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat und Ammoniak auf Isocapro lacton;

von

T. Ström.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich die Resultate der Untersuchungen, welche ich über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Butyrolacton unternahm, mitgetheilt. Bei diesen Versuchen erhielt ich neben einem „Dibutolacton“ (2 Mol. Lacton minus 1 Mol. Wasser) auch eine flüchtige Säure, die γ -Oxäthylbuttersäure war.

Dieses Resultat war um so merkwürdiger, da die beiden Chemiker, die früher die Einwirkung des Natriumäthylats auf Lactone²⁾ eingehend studirt hatten, wie es scheint, auf keine Säure gestossen waren.

Rasch erwähnt freilich in seiner Abhandlung „kleine Quantitäten von Säure“, hielt jedoch dieselben nur für Verunreinigung, und hat sie wohl deswegen nicht untersucht; Dubois scheint überhaupt keine Säure erhalten zu haben.

Dagegen hat Erdmann³⁾ die Resultate einiger Versuche publicirt, welche er in der Weise unternommen hat, dass er das Natriumäthylat auf Isocapro lacton einwirken liess; dabei beobachtete er, untersuchte aber nicht vollständig eine Säure, welche jedoch weit entfernt davon, eine γ -Oxäthylsäure zu sein, eine mit Lactonen isomere Säure war.

Dieses Resultat und verschiedene andere, welche Erdmann erzielt hatte, veranlassten mich, eine eingehende Untersuchung, wie Isocapro lacton sich Natriumäthylat gegenüber verhält, zu unternehmen.

Gegenwärtige Arbeit ist vollständig unabhängig von der, welche Erdmann ausgeführt, um so mehr, da seine Auffassung

¹⁾ Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Butyrolacton. (Strassburg 1891). — Ann. Chem. 267, 191.

²⁾ Rasch, Valerolacton; Dubois, Caprolacton. Das. 256, 126.

³⁾ Das. 228, 183.

von den Reactionen, welche stattfinden, zum Theil nicht mit der meinigen zusammenfällt, eben weil er auch vollständig unterliess, eine der gebildeten Verbindungen zu untersuchen. Er charakterisirt diese folgendermassen:

„Ein Theil der Säure zersetzt sich unter Bildung eines neutralen, flüchtigen Körpers, dessen intensiver, angenehm erfrischender Geruch an Pfefferminzöl erinnert.“

Bei der Darstellung des Isocapro lactons ist die Terebinsäure, welche theils von Schuchhardt erhalten, theils von mir selbst bereitet ist, verwendet worden. Bei der Darstellung der Terebinsäure wurde das von Geisler¹⁾ angegebene Verfahren benutzt. Die Ausbeute betrug 4% des verwendeten Terpentinsöls.

Darstellung des Isocapro lactons.

Nachdem von Fittig und Bredt constatirt war, dass sich bei trockner Destillation der Terebinsäure ausser Pyroterebinsäure auch Isocapro lacton bildet, war es von Interesse zu untersuchen, ob die durch die Destillation erhaltenen Verbindungen in einem constanten Mengenverhältnisse zu einander stehen. — Bei den Untersuchungen Geisler's²⁾ zeigte es sich, dass dieses nicht der Fall sei; er sagt, dass er durch langsame Destillation der Terebinsäure 7,19% Pyroterebinsäure erhielt, durch eine schnelle dagegen 30,10%. Ferner wird angeführt, dass, wenn man die gebildete Pyroterebinsäure zu destilliren versuche, ein Theil dieser in das isomere Lacton übergehe. Wir haben hier ein schönes Beispiel, wie durch innere Umlagerung eine ungesättigte Verbindung in eine gesättigte übergehen kann. Ferner sagt Geisler, dass, wenn Pyroterebinsäure oder die durch Destillation erhaltene Mischung der Säure und des Lactons mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt wird, die Zersetzung in Lacton eine vollständige sei.

Das Isocapro lacton hatte ich in folgender Weise dargestellt: 50 Grm. Terebinsäure, aus Alkohol umkrystallisirt, wurden in einem langhalsigen Rundkolben, welcher mit einem langen, gebogenen Rohr verbunden war, erwärmt, und zwar so langsam, dass für jeden Tropfen, der in die abgekühlte

¹⁾ Ann. Chem. 208, 37. Ann.

²⁾ Das. S. 39.

Vorlage übergießt, 7—8 Tropfen in den Kolben zurückflossen. Nachdem die ganze Menge überdestillirt war, wurde sie noch ein Mal in derselben Weise destillirt. Zu dem Destillat wurde eine conc. Lösung von kohlenstoffsaurem Kalium gefügt, und nachher das Lacton mit Aether extrahirt. Die alkalische Flüssigkeit, die ein ganz kleines Volum einnahm, wurde mit rauchender Salzsäure versetzt, und bis zum folgenden Tage aufbewahrt, wo sie dann nach schwachem Erwärmen mehrere Male mit Aether extrahirt wurde. Der ätherische Extract wurde nun mit dem anderen gemischt, der Aether abdestillirt, und das zurückbleibende Lacton, — um das Wasser zu entfernen — mit wenig geglühtem kohlenstoffsaurem Kalium behandelt, und aus einem Fractionirkolben destillirt. Die bei 206° übergegangene Flüssigkeit, die reines Lacton war, wog 35 Grm. Die theoretische Ausbeute würde 36,08 Grm. sein, so dass ich 97% von der theoretisch berechneten Ausbeute erhielt. Bedenkt man nun, dass immer, wie vorsichtig auch gearbeitet wird, etwas verloren geht, so muss die Reaction als eine quantitative bezeichnet werden.

Diisohexolacton, $C_{12}H_{14}O_3$.

1 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wurde zu 1 Mol. Isocapro lacton (2 Grm. Na, 25 Grm. absoluten Alkohol und 10 Grm. Lacton) gefügt; die Masse färbte sich etwas gelb, und wurde nachher, vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt, auf dem Wasserbade 8 Stunden lang erwärmt. Die Masse färbte sich dadurch gelber, und war nach dem Erkalten dickflüssig und fluorescirend. Der Alkohol wurde auf dem Paraffinbade bei einer Temperatur von 125° abdestillirt; nun blieb ein zähes, gelbes Residuum zurück, welches in Aether fast unlöslich, dagegen sehr hygroskopisch war.

Nachdem nun die Masse mit absolutem Aether behandelt war, wurde dieselbe mehr und mehr farblos; darauf wurde sie in wenig Wasser aufgelöst, und während des Abkühlens mit einer 15 procent. Salzsäure im Ueberschuss (25 Grm.) versetzt.

Eine ölige Flüssigkeit, die sich absonderte, wurde gleich in Aether aufgenommen, ebenso wurde die chlornatriumhaltige Flüssigkeit wiederholt mit Aether extrahirt. Der ätherische

Extract, der stark sauer reagirte, wurde mit einer conc. Lösung von kohlensaurem Kalium (1 Thl. K_2CO_3 und 2 Thle. H_2O) so lange geschüttelt, bis die ätherische Lösung nicht mehr sauer reagirte, dann wurde sie abgehoben und der Aether abdestilirt.¹⁾ Jetzt blieb eine gelbliche Masse zurück, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrte. Nun wurde sie wieder in leicht erwärmtem Aether gelöst und zur Krystallisation hingestellt. — Nach abermals zwei Krystallisationen mit Aether waren die gebildeten Krystalle vollständig farblos und rein. Die Analysen gaben folgende Resultate:

1. 0,1660 Grm. gaben 0,4162 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O .
2. 0,2371 Grm. gaben 0,5954 Grm. CO_2 und 0,1881 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{12}H_{16}O_3$:	1.	2.
C	68,57	68,37	68,49 %
H	8,57	8,60	8,58 „

Die neue Verbindung, welche ich Diisohexolacton genannt habe, ist also dadurch gebildet, dass 2 Mol. Isocapro lacton sich mit einander, unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser, vereinigt haben.

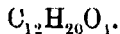


Diisohexolacton, welches schwerer als Wasser ist, löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser. Es löst sich auch in warmem Aether, und krystallisirt aus einer solchen Lösung in grossen, farblosen Krystallen. In Chloroformdämpfen zerfliesst es, und in Benzol ist es sehr leicht zu lösen, auch löst es sich noch leicht in Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Aus conc. alkoholischer Lösung krystallisirt es in nadelförmigen Krystallen; es schmilzt bei $103,8^\circ$. Mit den Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig und verwandelt sich gleichzeitig langsam in „Tetramethyloxeton“, eine Verbindung, welche weiter unten beschrieben wird. Diese Zersetzung findet schneller statt, wenn das Wasser mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure

¹⁾ Diese kohlensaures Kalium enthaltende Lösung wurde nun mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt; dabei sonderte sich eine Säure ab. Ueber diese Säure — die auch Erdmann beobachtet und flüchtig untersucht hat — werden Untersuchungen angestellt, deren Resultate, wie ich hoffe, in nächster Zeit mitgetheilt werden können.

vermischt ist. Diisohexolacton ist unlöslich in kalter Natronlauge; erst wenn dasselbe lange Zeit damit erhitzt wird, geht es nach und nach in Lösung.

Tetramethyloxetonecarbonsäure. (Diisohexonsäure).



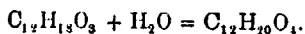
Mit verdünnter Natronlauge (1 Thl. Na.OH und 10 Thle. H₂O) wurde Diisohexolacton bis zum Kochen erhitzt; dabei schmolz das Lacton zu einer öligen Flüssigkeit. 5 Grm. des Lactons mussten zur völligen Lösung desselben mit der Natronlauge (welche im Ueberschuss war) zwei Stunden lang gekocht werden. Die klare, aber etwas gefärbte Flüssigkeit wurde nach der Abkühlung mit Aether behandelt, um das gleichzeitig gebildete Tetramethyloxeton zu entfernen; die Flüssigkeit wurde nachher auf 0° abgekühlt, und mit gleichfalls abgekühlter verdünnter Salzsäure (15%) versetzt. Dadurch wurde eine weisse, amorphe Masse sichtbar, die gleich in Aether aufgenommen wurde; ebenso wurde auch die salzsaure Lösung ein paar Mal mit Aether behandelt. Der ätherische Extract wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; es schieden sich grosse, lichtgelbe Krystalle aus, die wieder aus Aether umkrystallisirt wurden.

Analyse:

0.1952 Grm. gaben 0,4524 Grm. CO₂ und 0,1530 Grm. H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₂₀ O ₄ :	Gefunden:
C	63,16	63,21 „
H	8,77	8,71 „

Die Säure entsteht also dadurch aus Diisohexolacton, dass 1 Mol. Wasser aufgenommen wird:



So ist dieselbe also polymer mit Isocaprolacton.

Wenn die Säure aus Wasser, anstatt aus Aether, krystallisirt, so enthält sie 1/2 Mol. Krystallwasser, welches jedoch durch vorsichtiges Erhitzen oder durch Trocknen im Exsiccator verschwindet.

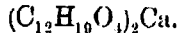
Die wasserfreie Säure schmilzt bei 108°, dagegen die aus Wasser krystallisirte, welche lange, nadelförmige Krystalle bildet, bei 81°.

Die Säure löst sich leicht in Chloroform, sehr leicht in Benzol und Aether; aus ätherischer Lösung krystallisirt sie in kurzen, dicken, (hexagonalen?) Krystallen; sehr leicht löst sie sich auch in Alkohol; fügt man zu einer solchen Lösung etwas Wasser, so wird dieselbe trübe, und die Säure krystallisirt aus. Wenn man ihre wässrige Lösung kocht, so wird sie nach und nach in Kohlensäure und „Tetramethyloxeton“ zersetzt. Dieselbe Zerlegung findet auch statt, wenn eine wässrige Lösung, mit etwas Salzsäure vermischt, eine Zeit lang steht, dagegen ist die völlig reine Säure bei gewöhnlicher Temperatur beständig.

Wird sie etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie sich nach und nach in Oxeton und Kohlensäure. In kohlensauren Alkalien löst sie sich auf, und scheidet sich nach Zusatz einer Säure unverändert aus.

Tetramethyloxetoncarbonsäure ist, wie die Untersuchungen ihrer Salze zeigen, einbasisch.

Tetramethyloxetoncarbonsaures Calcium.



Die Säure wird mit Kalkmilch digerirt, bis sie sich vollständig aufgelöst hat, und der überschüssige Kalk wird durch Einleiten von Kohlensäure ausgeschieden, dann erhitzt und filtrirt. Die Lösung wird eingedampft, wobei nur eine geringe Zersetzung eintritt. Bei einer bestimmten Concentration scheidet sich reichlich ein weisser Bodensatz aus: das Kalksalz, das sich jedoch wieder bei der Abkühlung auflöste. — Das Salz löst sich also leichter in kaltem als in warmem Wasser.

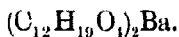
Die Masse wird zur Trockne eingedampft, in wenig Wasser aufgelöst, und das Kalksalz beim Erhitzen ausgeschieden. — Dieses zweimal so gereinigte Salz wurde analysirt, nachdem es im Exsiccator getrocknet worden war.

0,2140 Grm. gaben 0,0532 Grm. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4)_2Ca$:		Gefunden:
C	8,10	8,23 %.

Auch in Alkohol löst sich das Salz und krystallisirt aus einer solchen Lösung in kleinen, nadelförmigen Krystallen.

Tetramethyloxetonecarbonsaures Baryum.



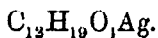
Dieses Salz wird wie das Kalksalz dargestellt so, dass man die Säure mit Barytwasser digerirt, den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure ausscheidet und zur Trockne eindampft. Eine geringe Zersetzung findet auch hier statt, und es wird ein wenig kohlen-saures Baryum ausgeschieden. Die Masse wird in sehr wenig Wasser gelöst, filtrirt und in das Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Dabei krystallisirt das Salz in nadelförmigen Krystallen aus, welche nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt wurden.

0,2517 Grm. gaben 0,0995 Grm. BaSO₄.

	Berechnet für (C ₁₂ H ₁₉ O ₄) ₂ Ba:	Gefunden:
Ba	23,18	23,24 %.

Auch dieses Salz löst sich in Alkohol auf.

Tetramethyloxetonecarbonsaures Silber.



Wenn man zu dem in Wasser gelösten Kalksalze Silbernitrat hinzufügt, so scheidet sich ein weisser, voluminöser Niederschlag aus; dieses Silbersalz wurde von der Flüssigkeit abfiltrirt, dann zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser, in welchem es unlöslich ist, ausgewaschen, und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0,2217 Grm. gaben 0,0719 Grm. Ag und 0,3497 Grm. CO₂ und 0,1138 Grm. H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₉ O ₄ Ag:	Gefunden:
C	42,99	43,02 %.
H	5,67	5,71 „
Ag	32,24	32,43 „.

Das Salz ist nicht sehr beständig; dem Lichte ausgesetzt, wird es schnell braun, versucht man es in siedendem Wasser aufzulösen, so findet Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Tetramethyloxeton statt; gleichzeitig wird auch metallisches Silber ausgeschieden.

Tetramethyloxeton, $C_{11}H_{20}O_2$.

Beim Kochen von Diisohexolacton mit Wasser oder mit einer Säure wird langsam Tetramethyloxeton gebildet. Dasselbe entsteht dadurch, dass Tetramethyloxetoncarbonsäure etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, oder mit Wasser gekocht wird. Noch leichter kann diese Verbindung auf folgende Weise dargestellt werden.

Der durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Isocapro-lacton erhaltene Körper wird möglichst von Alkohol befreit, die Natriumverbindung in Wasser aufgelöst und kurze Zeit gekocht, nach der Abkühlung wird Salzsäure hinzugefügt, und die Masse erhitzt. Mit den Wasserdämpfen geht nun eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit über. Das Destillat, welches ausser Wasser und Alkohol auch aus wenig unverändertem Lacton, Oxeton und einer flüchtigen Säure bestand, wurde dann mit wenig Kalilauge behandelt und nochmals destillirt. Das Oxeton sammelte sich oben in öligen Tropfen und wurde nach Zusatz von kohlen-saurem Kalium vollständig ausgeschieden, abgehoben und mit wenigen Körnern kohlen-sauren Kaliums getrocknet. Bei der Destillation ging erst ein wenig Alkohol über und bei 178° — 179° ein farbloses, lichtbrechendes Liquidum. Bei der zweiten Destillation zeigte es den Siedep. $178,5^{\circ}$. Eine Analyse gab folgende Resultate:

0,2491 Grm. gaben 0,8577 Grm. CO_2 und 0,2366 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_2$:	Gefunden:
C	71,74	72,01 %
H	10,87	11,11 „

Das Tetramethyloxeton ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit mit einem intensiven, etwas pfeffermünzähnlichen Geruch. Dasselbe ist etwas leichter als Wasser und darin sehr wenig löslich. (1 Thl. wird in ca. 500 Thln. Wasser aufgelöst); leichter löst sich das Tetramethyloxeton in kaltem als in warmem Wasser auf; denn beim Erhitzen der wässrigen Lösung fängt sie bei einer Temperatur von 35° an milchartig zu werden; diese Erscheinung nimmt immer zu, bis die Temperatur 90° erreicht. Hat aber das Wasser den Siedepunkt erreicht, so ist die Lösung beinahe wieder klar.

Durch Zusatz von kohlen-saurem Kalium wird das Oxeton

ausgeschieden; es löst sich leicht in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc.).

Weder von Alkalien noch von verdünnten Säuren wird es verändert. Wenn man zu einer ammoniakalischen Silberlösung, welche mit einem Tropfen Natronlauge versetzt ist, ein paar Tropfen von Oxeton hinzufügt, wird durch Erhitzen die Silberlösung langsam reducirt.

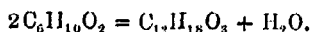
Einwirkung von Bromwasserstoff auf Tetramethyloxeton.

Wenn man zu einer auf 0° abgekühlten Oxeton-Lösung eine bei 0° gesättigte Bromwasserstoff-Lösung hinzufügt, so mischen sich beide Flüssigkeiten unter Gelbfärbung; bald wird die Lösung braun, und es beginnt gleichzeitig eine Ausscheidung von öligen Tropfen, welche sich rasch vermehren. Beim Abkühlen auf 0° werden diese Tropfen dick und zähe, ebenso wenn sie aufbewahrt werden. Da sie sich in allen Lösungsmitteln leicht lösen, aber unter keiner Bedingung wieder auskrystallisiren, und da sie beim Erhitzen sich zersetzen, gelang es mir nicht — trotz vieler Versuche — die Verbindung in reinem Zustande zu erhalten.

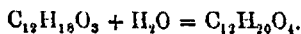
Wird die dicke Flüssigkeit mit Natronlauge, kohlensaurem Natrium oder Wasser behandelt, so wird durch Erhitzen das Oxeton regenerirt. Dasselbe ist der Fall, wenn die Flüssigkeit mit Natriumamalgam behandelt wird.

Die oben beschriebenen Resultate können kurz folgendermassen¹⁾ zusammengefasst werden:

Bei Behandlung von Isocaprolacton mit Natriumäthylat erhält man ausser einer flüchtigen Säure (γ -Oxäthylisocapronsäure?) einen Körper, den ich Diisohexolacton genannt habe.



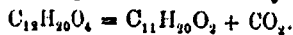
Aus Diisohexolacton wird durch Behandeln mit Alkalien eine einbasische Säure gewonnen, welche mit Isocaprolacton polymer ist.



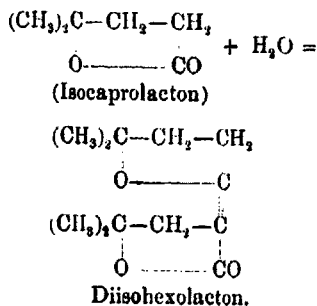
¹⁾ Vergl. Erdmann, Ann. Chem. 228, 189.

Diese Säure habe ich Tetramethyloxetonecarbon-
säure oder Diisohexonsäure genannt.

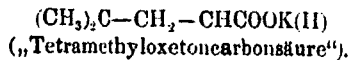
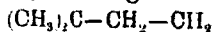
Dieselbe bildet unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure
eine neutrale Verbindung, das Tetramethyloxeton:



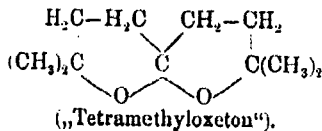
Will man sich diese Reactionen durch Constitutionsformeln
erklären, so kann man sie sich folgendermassen¹⁾ vorstellen:



Dieses Lacton + KOH giebt:



Diese Säure spaltet CO_2 ab und bildet den symmetrischen
Doppelring:



γ -Oxyisocapronamid.
OH



Fittig hat in einer seiner Arbeiten über Lactone²⁾ die
Einwirkung des Ammoniaks auf Valero-, Capro- und Phenyl-
butyrolacton beschrieben. — Wenn man diese Lactone mit

¹⁾ Vergl. Fittig, Ann. Chem. 256, 59 u. 267, 187.

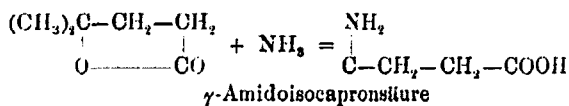
²⁾ Das. 256, 147.

alkoholischem oder wässrigem Ammoniak behandelt, so findet eine Verbindung gleicher Moleküle von beiden Körpern statt, und man erhält das Amid der entsprechenden Säure; es bildet sich weder ein Ammoniumsalz, noch eine Amidosäure.

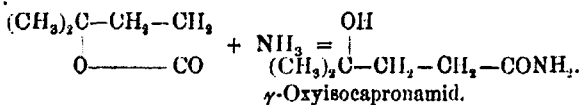
Da Isocaprolacton sich in mancher Hinsicht von den anderen Lactonen unterscheidet, so war es wichtig zu untersuchen, wie sich dieses Lacton gegenüber dem Ammoniak verhielt.

Die Resultate, die ich hier mittheile, stimmen mit denjenigen, welche Fittig bei seinen Untersuchungen über die früher erwähnten Lactone erhalten hat, überein.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isocaprolacton kann die Reaction auf zweierlei Weise vor sich gehen:



oder:



Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass sich nur Säureamid, und durchaus nicht Amidosäure bildete.

In eine Lösung von Isocaprolacton in absolutem Alkohol wurde — nach Abkühlung auf 0° — vollständig getrocknetes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung wurde danach in geschlossenen Röhren auf eine Temperatur von 100° 4 Stunden lang erhitzt. Um den Alkohol und das überschüssige Ammoniak zu entfernen, wurde die Masse über Schwefelsäure ins Vacuum gestellt. Es schied sich nun eine weisse, krystallartige Masse aus, welche mit Aether behandelt und dann in siedendem Chloroform aufgelöst wurde. — Bei der Abkühlung schieden sich schöne glänzende Krystallblätter aus, welche nach dem Umkrystallisiren vollständig rein waren.

1. 0,2153 Grm. gaben 0,4336 Grm. CO₂ und 0,1926 Grm. H₂O.
2. 0,3055 Grm. gaben 0,0325 Grm. N (als NH₃ bestimmt).

	Berechnet für C ₆ H ₁₃ O ₂ N:	Gefunden:
C	54,98	54,92 °
H	9,92	9,94 „
N	10,69	10,64 „

Um zu untersuchen, ob die Anwendung der Wärme zur Bildung der Verbindung nothwendig war, wurde zu dem in absolutem Alkohol gelösten Lacton getrocknetes Ammoniak zugeleitet. Die Lösung blieb mehrere Tage stehen. Nachdem Alkohol und Ammoniak über Schwefelsäure im Vacuum verflüchtigt waren, blieb nur das Lacton zurück. Auf dieselbe Weise verhielt sich das Lacton, wenn es in absolutem Aether gelöst wurde.

Wenn man dagegen dem Alkohol oder dem Aether einige Tropfen Wasser hinzufügt, so erfolgt die Reaction in gleicher Weise, wie beim Erhitzen der alkoholischen Lösung auf 100°.

Das obige Amid erhält man am leichtesten auf folgende Weise: Zu einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniak in Wasser wird etwas weniger als nöthig Lacton zugefügt. Die Flüssigkeiten, die anfangs sich nicht mit einander mischen, werden 24 Stunden, unter häufige Umschütteln, aufbewahrt. Dabei mischen sie sich nach und nach, und schliesslich wird eine syrupdicke Flüssigkeit daraus, welche im Vacuum über Schwefelsäure eingengt wird. Nun scheiden sich grosse, beinahe farblose Krystalle aus, die zweimal aus Chloroform umkrystallisirt werden.

Die physikalischen Eigenschaften der Krystalle (Löslichkeit, Schmelzpunkt etc.) stimmten mit den früher erwähnten vollkommen überein. Eine Analyse gab folgende Resultate:

0,2416 Grm. gaben 0,4858 Grm. CO₂ und 0,2163 Grm. H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₃ O ₂ N:	Gefunden:
C	54,98	54,84 °
H	9,92	9,94 „

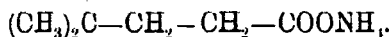
Das auf die eine oder andere Weise erhaltene γ -Oxyisocapronamid löst sich schwer in kaltem Chloroform, leichter in kochendem, und scheidet sich beim Abkühlen in Krystallblättchen aus. In kaltem Aether ist die Verbindung beinahe unlöslich, etwas in kochendem, sehr leicht aber in Alkohol und in einer Mischung von Alkohol und Aether. In Schwefelkohlenstoff und in Benzol löst sie sich nicht auf, dagegen in Wasser mit neutraler Reaction, und krystallisirt aus dieser Lösung beim Eindampfen im Vacuum in grossen Tafeln aus. Sie schmilzt bei 101°.

Auf dem Wasserbade erhitzt, oder eine kurze Zeit gekocht, verändert sich das Amid in wässriger Lösung nicht, ebenso wenig bildet sich dabei das oxysaure Salz. Mit kalter Natronlauge behandelt, findet keine Zersetzung statt, wohl aber durch Erhitzen mit derselben, wobei unter Abspaltung von Ammoniak das oxyisocapronsaure Natrium entsteht.

Beim Behandeln mit Salzsäure erhält man das Lacton und Chlorammonium völlig quantitativ. Um nun zu untersuchen, wie schnell die Zersetzung mit verdünnter oder conc. Salzsäure vor sich ging, wurde das Amid in Wasser gelöst, etwas von dieser Lösung entfernt, Platinchlorid und dann conc. Salzsäure zugefügt. Es schied sich sofort Platinsalmiak aus; mit verdünnter Salzsäure erfolgte diese Ausscheidung erst nach längerer Zeit.

Beim Erhitzen im Paraffinbade fängt die Zersetzung des Amids in Lacton und Ammoniak bei 147° an. Die Temperatur steigt dann nach und nach, und zwischen 147° und 170° werden im Verlauf einer Stunde 5 Grm. völlig zersetzt. Die zurückbleibende Flüssigkeit war reines Lacton, welches bis zum letzten Tropfen bei 206° überdestillirte.

γ -Oxyisocapronsaures Ammoniak,
OH



Direct aus Lacton, Wasser und Ammoniak kann, wie schon gesagt, das Salz nicht dargestellt werden. Deswegen muss die Darstellung durch Umsetzung von γ -oxyisocapronsaurem Baryum mit völlig neutralem Ammoniumsulfat erfolgen. Die filtrirte Lösung erleidet, über Schwefelsäure im Exsiccator eingengt, Zersetzung, indem dieselbe stark ammoniakalisch wird. Zurück bleibt eine krystallinische Masse, die nach Behandeln mit absolutem Aether in absolutem Alkohol gelöst und zur Krystallisation hingestellt wird. Auch in alkoholischer Lösung zersetzt sich das Salz partiell in Lacton und Ammoniak. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit ein wenig absolutem Aether gewaschen, und nach dem Trocknen analysirt.

1. 0,2327 Grm. gaben 0,4107 Grm. CO₂ und 0,2142 Grm. H₂O.
2. 0,3207 Grm. gaben 0,0292 Grm. N (als NH₃ bestimmt).

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N$:	Gefunden:
C	48,32	48,13 %
H	10,07	10,23 „
N	0,89	0,11 „

Das Salz, welches hygroskopisch ist, schmilzt bei 127° und wird bei etwas höherer Temperatur völlig in Lacton, Ammoniak und Wasser zersetzt. 4 Grm. des Salzes waren im Verlauf von ca. $\frac{1}{2}$ Stunde zerlegt unter Hinterlassen von reinem Lacton, welches bei 206° überdestillirte.

Christiania, im Juli 1893.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXI. Zur Kenntniss des Phenylakridins;

von

Ad. Claus und J. Beckenkamp.

Wie vor einiger Zeit¹⁾ gelegentlich erwähnt worden ist, erhält man das Phenylakridin, das man bisher nur in den charakteristischen Prismen als intensiv gelbe Substanz kannte, durch vorsichtiges und langsames Sublimiren in Form von zarten Krystallblättchen, die absolut farblos sind, aber genau wie die gelben Krystalle bei 180° schmelzen und beim Umkrystallisiren aus Alkohol auch sofort wieder die gelben Prismen entstehen lassen. Es ist uns gelungen, diese farblosen Kryställchen bis zur Grösse von 2—3 Mm. und in messbarer Form zu erzielen: Und bei der krystallographischen Untersuchung hat sich das interessante Ergebniss herausgestellt, dass die beiden Formen nicht nur in chemischem, sondern auch in krystallographischem Sinn identisch sind.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0,9915 : 1 : 1,0257.$

$\beta = 27^{\circ} 38'.$

¹⁾ Dies. Journ. [2] 46, 126.

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $o = \{\bar{1}11\}P$, $b = \{010\} \infty P \infty$,
 $r = \{\bar{1}02\} \frac{1}{2} P \infty$, $u = \{\bar{1}12\} \frac{1}{2} P$, $v = \{\bar{1}32\} \frac{3}{2} R_3$, $a = \{100\} \infty P \infty$.

Bei den aus alkoholischer Lösung gewonnenen Krystallen sind meistens m und o weitaus herrschend, oder nur allein vorhanden. Diese wurden deshalb zu Grundformen gewählt, wiewohl dadurch die Axe a so steil wird, dass schon die positiven Formen r , u und v stark nach vorn geneigt sind.

Die durch Sublimation entstehenden Krystalle bilden durch Vorherrschen von b sechsseitige Blättchen, an deren Rändern die übrigen Flächen als schmale Zuschärfungen auftreten.

	Es wurde bei den aus alkohol. Lösung ausgeschiedenen Krystallen gemessen: berechnet:		Es wurde bei den durch Sublimation erhalt. Krystallen gemessen:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$49^\circ 16'$	—	$49^\circ 23'$
$m : o = (\bar{1}10) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$60^\circ 41'$	—	—
$m : o = (\bar{1}10) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$95^\circ 20'$	—	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$88^\circ 23'$	$88^\circ 40'$	$88^\circ 28'$
$b : o = (010) : (\bar{1}11) =$	$45^\circ 57'$	$45^\circ 40'$	$45^\circ 46'$
$r : u = (\bar{1}02) : (\bar{1}12) =$	$21^\circ 52'$	$21^\circ 51'$	$21^\circ 41'$
$u : o = (\bar{1}12) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$51^\circ 7'$	$51^\circ 6'$	—
$o : r = (\bar{1}11) : (\bar{1}02) =$	$66^\circ 52'$	$66^\circ 39'$	—
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}02) =$	$55^\circ 22'$	$55^\circ 27'$	—
$u : v = (\bar{1}12) : (\bar{1}32) =$	$28^\circ 10'$	$28^\circ 24'$	$28^\circ 15'$
$v : b = (\bar{1}32) : (010) =$	$39^\circ 38'$	$39^\circ 45'$	$40^\circ 4'$
$v : o = (\bar{1}32) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	$37^\circ 44'$	—

Auf m beträgt die Schiefe der Auslöschung 6° gegen die c -Axe, auf b 16° gegen dieselbe Richtung.

Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen gelben Krystalle sind pleochroitisch: Geht die c -Axe ungefähr parallel der kurzen Diagonale des Nicols, so erscheinen sie (auf m liegend) gelb, — geht die c -Axe parallel den langen Nicol-diagonalen, so sind sie farblos.

Die durch Sublimation entstehenden Blättchen sind in allen Lagen farblos durchsichtig.

Dass aber trotzdem beide Bildungsweisen identische Formen liefern, ist nach der mitgetheilten Tabelle unzweifelhaft.

Die Färbung der gelben Krystalle kann also nur durch intramolekular eingeschlossene Substanzen veranlasst sein. Diese letzteren stammen entweder aus dem Lösungsmittel, oder — was noch wahrscheinlicher erscheint — sie sind dissociirte Krystallmoleküle.

Uebrigens erhält man das Phenylakridin als ein vollkommen weisses Pulver, das keine Spur eines Stiches ins Gelbliche zeigt, wenn man die gelbe alkoholische Lösung in der richtigen Concentration unter fortwährendem Umrühren langsam mit Wasser fällt. Neben der richtig getroffenen Concentration der Lösung kommt es dabei darauf an, durch Bewegung die feinste Vertheilung zu erzielen und jedes Zusammenballen des feinen Pulvers in der Flüssigkeit während der Fällung zu vermeiden, — sobald dieses nur in einer sonst unmerklichen Weise eintritt, macht sich die gelbe Farbe sofort geltend. Nach dem Filtriren und Trocknen bildet das farblose Phenylakridin einen festen, brüchigen, papierähnlichen Filz, der einen matten Schimmer, keinen eigentlichen Glanz besitzt, aber vollkommen weiss ist. Durch Zusammenpressen der einmal ausgeschiedenen farblosen Partikelchen wird also die gelbe Farbe nicht hervorgerufen, während dieses offenbar sofort erfolgt, wenn sich mehrere farblose Partikelchen in dem Augenblick ihrer Ausscheidung aus der Lösung zusammenlegen.

Aus der Auflösung in Chloroform krystallisirt — einerlei ob die Krystallisation aus der heiss gesättigten Lösung durch Erkalten, oder aus verdünnterer Lösung beim allmählichen Eindunsten erfolgt, — das Phenylakridin immer in Krystallchloroform enthaltenden, meist schwach gelb gefärbten triklinen Krystallen, die aber an der Luft ausserordentlich schnell verwittern.

Auch aus der Auflösung in Benzol erhält man ähnliche trikline Krystalle, welche Krystallbenzol enthalten und ebenfalls an der Luft so schnell zerfallen. Allein diese krystallbenzolphaltigen Krystalle entstehen nicht immer aus den Benzollösungen, sondern wie Hr. Münkner nachgewiesen hat, nur dann, wenn die Krystallisation aus allmählich eindunstender Lösung langsam und bei gewöhnlicher, eine bestimmte Grenze nicht überschreitender Temperatur vor sich geht, wenn also so zu sagen den Benzolmolekülen Zeit und eine bestimmte Gelegenheit gegeben ist, sich ihren Platz bei der Krystallbildung auszusuchen. — Findet dagegen die Krystallisation in heissgesättigten Benzollösungen durch Abkühlung statt, dann entstehen die gewöhnlichen intensiv gelben monoklinen Prismen, die benzolfrei und mit den aus alkoholischer

Lösung entstehenden Formen identisch sind. — Interessant ist es endlich, dass Toluol, die Xylole etc. nach den Versuchen des Herrn Münkner nicht im Stande sind, an Stelle des Benzols in die Krystallbildung des Phenylakridins einzutreten. Wenigstens ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, aus diesen Lösungsmitteln andere als die gewöhnlichen monoklinen Krystallisationen ohne Krystallkohlenwasserstoff zu erhalten.

Ueber die Verflüchtigung des Dextrinbegriffes;

von

Dr. V. Griessmayer.

Als ich im Jahre 1871 die Stärkegruppe zum ersten Male in Angriff nahm, machte man sich folgende einfache Vorstellung vom Maischproceß:

Durch Einwirkung der Diastase auf das Maischgut wird die Stärke verflüssigt und in Zucker und Dextrin verwandelt; den Zucker hielt man für Traubenzucker und das Dextrin hielt man für ein mit der Stärke in der atomistischen Zusammensetzung übereinstimmendes Kohlenhydrat, das die Eigenschaft habe, sich mit Jod roth bis braun zu färben. Es gelang mir damals zu zeigen, dass auch noch ein anderes Dextrin bei dieser Gelgenheit entsteht, das sich mit Jod nicht färbt. Man hat dieses später Achroodextrin genannt, während das erstere als Erythroextrin bezeichnet wird.

Im Jahre darauf haben die Herren Urech und Schulze, sowie Herr O'Sullivan gefunden, dass der Zucker des Maischprocesses kein Traubenzucker, sondern Maltose ist.

Muskulus und Andere haben dann mehrere Erythroextrine und noch mehrere Achroodextrine dargestellt und deren optische und reducirende Eigenschaften beschrieben.

In der Zwischenzeit (1874) war es Nägeli gelungen, durch längere Einwirkung von Säure auf Stärke eine Substanz von krystallinischer Natur darzustellen, welche er Amylodextrin

nannte. Ganz dieselbe Substanz hatte schon früher Muskulus präparirt, der sie zuerst unlösliches Dextrin und später krytallisirte Stärke nannte. Dieser interessante Körper war lange Zeit der Vergessenheit anheimgefallen, während sich bezüglich der Dextrine allmählich die Ansicht Bahn brach, dass man es wohl mit mehreren Achroodextrinen, aber nur mit einem Erythroextrin zu thun habe; ja Muskulus verwarf in seiner letzten Abhandlung sogar dieses letztere, indem er dasselbe nur für ein Gemenge von Achroodextrin mit löslicher Stärke erklärte. Bemerkenswerth aus dieser Abhandlung vom Jahre 1879 ist auch noch der Satz: „Lässt man diastatische Fermente oder verdünnte Säuren auf Stärke wirken, so bleibt ein Rückstand, welcher sich mit Jod roth oder gelb färbt.“

Erst in den Jahren 1886 und 1887 erschienen wieder neuere Arbeiten und zwar von Arthur Meyer, welcher die eigentliche Natur des Amylodextrins erkannte und zuerst mit vollem Bewusstsein die Anschauung vertrat, dass dasselbe ebenso leicht durch Fermente wie durch Säuren dargestellt werden könne. Auch er verwarf die Existenz eines Erythroextrins.

Die letzte Arbeit über das Amylodextrin ist von Brown und Morris aus dem Jahre 1889; sie bestätigt die hauptsächlichen Angaben von Meyer. Die Zusammensetzung der Substanz wird zu $C_{12}H_{22}O_{11}$ angegeben und die spezifische Drehung zu $(\alpha)_j = +206,11^\circ = (\alpha)_D = 186,8^\circ$ und die reducirende Kraft wird zu 9,08 bestimmt. Die Verfasser sind jedoch der Meinung, dass die Substanz nur durch die Einwirkung von Säuren auf die Stärke erhalten werden könne.

Fassen wir das zusammen, was vom Amylodextrin von den verschiedenen Forschern festgestellt ist, so ergibt sich folgendes:

Die Sphärökrystalle des Amylodextrins färben sich mit einer Lösung von Jod in Wasser überhaupt nicht; nur die Lösung des Amylodextrins wird hiervon gefärbt, und zwar im concentrirten Zustande blau, im verdünnten roth bis rothbraun. Diese verschiedenen Jodreactionen einer und derselben Substanz sind schuld, dass uns das Amylodextrin so lange ge-

narrt hat. Wendet man eine Lösung von Jod in Jodkalium an, so färben sich die Sphärokrystalle damit zunächst gelbbraun, dann roth bis rothbraun (weil das Jodkalium auf die Krystalle lösend einwirkt); lässt man die Sphärokrystalle mit Wasser eintrocknen und befeuchtet sie nun wieder, so werden sie durch eine Jodjodkaliumlösung blau gefärbt, da sich eine übersättigte Lösung bildet.

Das Amylodextrin ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber leicht in heissem, in Säuren und Alkalien und in gewissen Salzlösungen, wie Jodkalium, Chlorcalcium, Calciumnitrat, Chlorzink und in Chloralhydrat. Drehung und Reduction desselben wurden schon oben angeführt.

Verschiedene Forscher haben das Amylodextrin schon in Händen gehabt, ohne dessen Natur zu erkennen.

So berichtet Lintner (Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung 1888, S. 136): „Verflüssigt man 10 Ccm. Kleister bei gewöhnlicher Temperatur mit zu wenig Diastase, so nimmt sie einen gequollenen Zustand an, ohne sich zu lösen. Man filtrirt ab. Der Niederschlag färbt sich mit Jod nicht. Nach dem Eintrocknen über Schwefelsäure färbt er sich mit Jod blau. Auch durch Kochen mit Wasser wird er wieder zur Blaufärbung mit Jod geeignet und durch Diastase saccharificirbar.“ Er bestand aus Amylodextrin!

A. Villiers bemerkte in seiner Abhandlung über die Umwandlung der Kartoffelstärke in Dextrin durch Buttersäureferment (*Bacillus Amylobacter* (Compt. rend. 1891, Nr. 8):

„Man digerirte damit Stärkekleister einige Tage bei 40°. Nach 24 Stunden war der Kleister verflüssigt; nach 2 bis 4 Tagen erzeugte Jod keine Reaction mehr; die Drehung schwankte zwischen 156° und 207,5°; die höher drehenden Produkte färbten Jod roth; mit dem Rückgang der Drehung verschwindet auch die Rothfärbung. Maltose oder Glykose sind nicht da.

Die Reduction betrug bei 156° Drehung 28,0

„ 174,4° „ 11,3

„ 207,5° „ 5,

ausserdem bildete sich hierbei noch Cellulose (Isomaltose?) = $C_{12}H_{20}O_{10} + 3H_2O$ mit einer Drehung von +159,42° (= $\alpha_D = 143^\circ!$), ein nicht gährungsfähiges, nicht reducirendes

Kohlenhydrat, das durch Mineralsäuren langsam in Glycose übergeführt werden konnte.“

Wir ersehen daraus, dass sich auch in diesem Falle aus der löslichen Stärke rasch Amylodextrin gebildet hatte. Die Drehung der löslichen Stärke beträgt für die Uebergangsfarbe (α)_j = + 216 und die des Amylodextrins α_j = + 206; während ersteres gar nicht reducirend wirkt, giebt letzteres nach Brown und Morris die Reduction von 9,08. Es lagen also wechselnde Gemenge von löslicher Stärke, Amylodextrin und Cellulose vor.

Mittelmeier und Scheibler haben (Ber. 1890) ein Dextrin des Handels untersucht und nicht nur gefunden, dass dieses durch Jod roth gefärbt wurde und die Fehling'sche Lösung reducirte, sondern sogar das daraus dargestellte Dextrinphenylhydrazin wurde noch durch Jod roth gefärbt; der Stickstoffgehalt des Hydrazins betrug 1,02 %, während Amylodextrinphenylhydrazin einen Stickstoffprocentgehalt von 1,18 und reines Dextrinphenylhydrazin einen solchen von 0,84 besitzt. Die Verfasser hatten in dem Präparate auch noch Gallisin = Isomaltose aufgefunden, dessen Hydrazin also auch noch in dem Gemenge vorlag. Man ersieht also aus dem Stickstoffgehalte — sowie an der Jodreaction — dass hier ein Gemenge von Achroodextrin mit Amylodextrin im Wesentlichen zugegen war. Was die behauptete Reduction des Dextrins betrifft, welche auch Lintner später an einem anderen Orte angenommen hat, so beruft man sich darauf, dass durch eine Gährungsprobe die Reducionsfähigkeit nicht aufgehoben wird, während doch vorhandene Glycose oder Maltose hierdurch verschwinden müsste. Man hat es aber nicht für nothwendig gefunden, statt dieser Saccharomycetengährung die von Effront mit grossem Erfolge benutzte Schizomycetengährung zu versuchen, welche viel glattere Resultate liefert. Reinigt man reducirende Dextrine durch Milchsäuregährung — welche gewiss nicht oxydirend auf das Dextrin einwirkt — so erhält man ein vollständig un-reducirendes Dextrin.¹⁾

¹⁾ Auch der Versuch Herzfeld's aus dessen Inauguraldissertation von 1879 fällt hier ins Gewicht. Er füllte — um die Einwirkung der Kalilauge auszuschliessen — aus Kupfervitriol mittelst einfach kohlensauren Natrons das Kupfer als basisch kohlensaures Salz aus und brachte

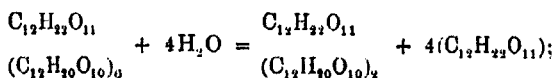
In neuester Zeit hat Röhman die Versuche Bial's über die Verzuckerung der Stärke mittelst Blutserum wieder aufgenommen (Ber. 1892, Nr. 20) und dabei gefunden, dass sich hierbei Glycose, Porphyrodextrin und Achroodextrin bilden (Bial hat es nachträglich sehr wahrscheinlich gemacht [Pflüger's Archiv Bd. 54. 1 u. 2], dass zuerst und vorübergehend auch Maltose gebildet wird).

Von diesem Porphyrodextrin giebt er nun an, dass es sich mit Jod braun färbt und die spezifische Drehung $\alpha_D = 186^\circ - 179^\circ$ zeige; auch reducirt es 6,9—14,2 Traubenzucker!

Nach Brown und Morris beträgt die Drehung des Amylodextrins $\alpha_D = 186,8^\circ$ und die Reduction 9,08. Das Erythrodextrin sei nach Röhman's Meinung nur eine Mischung von löslicher Stärke mit Porphyrodextrin, welche Blauroth bis Rothblau geben.

Wir zweifeln nicht an der Identität dieses Porphyrodextrins mit Amylodextrin.

Es rechtfertigt sich demnach folgende Anschauung: Beim Maischproccesse splittert sich ein Theil des Moleküls der löslichen Stärke in Form von Amylodextrin ab und von den 6 Amylingruppen des letzteren werden dann successive 4 Gruppen abgelöst und in Form von Maltose (oder gar Isomaltose?) weghydrolysiert:



was übrig bleibt, ist Maltodextrin.

Im Jahre 1879 hatte Herzfeld unter den Umwandlungsprodukten der Stärke eine schwer vergärbare Substanz entdeckt, die er Maltodextrin nannte und deren nähere Eigenschaft er beschrieb. Dieses Dextrin wurde 1885 wieder von den Herren Brown und Morris neu dargestellt und constatirt, dass demselben die spezifische Drehung $+193,6^\circ$ für die

den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag mit Seignettesalz in Lösung. Diese neutrale Flüssigkeit schied beim Kochen mit Maltose, Dextrose und Milchzucker Kupferoxydulhydrat ab; durch Rohrzucker und Dextrin wurde sie nicht verändert. Die Reduction der Fehling'schen Lösung durch Dextrin entsteht also nur durch die Einwirkung der Natronlauge auf letzteres.

Uebergangsfarbe (α_j) und $174,7^\circ$ für den gelben Strahl (α_D) zu-
komme; es besitzt die reducirende Kraft 20,7.

Dieses Maltodextrin hat Veranlassung zu jener geistreichen
Amylointheorie gegeben, welche neuerdings durch die Auffindung
der Isomaltose einen argen Stoss erlitten hat und will es mich
bedünken, wie wenn diese reizenden Phantasiegebilde in den
dampfförmigen Aggregatzustand überzugehen drohten.

Auch die Achroodextrine haben sich im Laufe der Zeit
immer mehr reducirt, und ist schliesslich nur mehr jenes eine
übrig geblieben, dessen Existenz ich im Jahre 1871 aufgedeckt
habe, der einzig ruhende Pol in der Erscheinungen Flucht.
Dieses Dextrin = $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ wird durch Jod nicht gefärbt
(Scheibler und Mittelmeier haben sich durch das Amylo-
dextrin täuschen lassen), es reducirt die Fehling'sche Lösung
nicht und seine Drehung ist:

$$(\alpha)_j = 216^\circ \text{ oder } (\alpha)_D = 195^\circ.$$

In dem zweiundzwanzigjährigen struggle for life sind also
nur Amylodextrin, Maltodextrin und ein Dextrin (= Achroo-
dextrin) übrig geblieben; die übrigen haben sich verflüchtigt
oder stehen auf dem Aussterbeetat.

Zur Kenntniss des Orthoameisensäureäthylesters;

von

Joh. Walter.

O. Fischer und Körner beschrieben 1884¹⁾ eine Synthese des Hexamethylparaleukanilins, bei welcher Orthoameisensäureäthylester den bindenden Kohlenstoff für die Bildung des Triphenylmethanmoleküles liefert. Ich stellte damals eine Anzahl Versuche an, um zu sehen, ob dieses Verfahren technisch durchführbar sei. Für die Herstellung des Orthoameisensäureäthylesters boten sich zwei Wege; der eine durch Einwirkung von Alkohol auf Formimidoäthyläther²⁾, der andere durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Chloroform und Alkohol mit Natrium.³⁾ Obwohl Pinner für das erstere Verfahren angiebt, dass die Reactionen quantitativ verlaufen, so wagte ich nicht, dasselbe, des Arbeitens mit wasserfreier Blausäure halber, für einen Fabrikbetrieb in Betracht zu ziehen. Deutsch giebt nur an, dass die Reaction, in der von ihm angegebenen Weise ausgeführt, glatter erfolge, als beim Arbeiten nach den früheren Angaben, nennt aber leider keine Ausbeute für die verschiedenen von ihm hergestellten Ester. Bei Einhaltung seiner Vorschrift erhielt ich aus 120 Grm. Chloroform und 70 Grm. Natrium 31 Grm. der Fraction 140°—150°; der Siedepunkt des Orthoameisensäureäthylesters ist zu 145°—147° angegeben. Diese 21% der theoretischen Ausbeute waren, technisch betrachtet, zu wenig, besonders da Natrium damals nicht zu dem heutigen billigen Preise erhältlich war; ich versuchte daher die Darstellung des genannten Esters mit NaOH in wässriger Lösung. Von den zahlreichen, in dieser Richtung ausgeführten Versuchen will ich hier einige mittheilen, da, soviel mir bekannt, sich über diese Art der Bildung keine Angaben in der Literatur finden. Ausgeschlossen schien mir eine solche nicht,

¹⁾ Ber. 17, 99.

²⁾ Pinner, das. 16, 356 u. 1645.

³⁾ Deutsch, das. 12, 115.

da ja Orthoameisensäure-Phenylester¹⁾ und Orthothioameisensäureäthylester²⁾ auch in wässriger Lösung entstehen; immerhin liegen die Verhältnisse dort etwas anders, da Phenol und Aethylmercaptan wasserbeständige Na-Salze bilden, mit welchen das Chloroform sich in einfacherer Weise umsetzen konnte.

Bei einem ersten Versuche wurden 200 Grm. Natron in 300 Ccm. Wasser gelöst, die Mischung aus 150 Grm. Chloroform und 200 Grm. Alkohol in einigen Portionen zugegeben, und der Kolbeninhalt öfters durcheinander geschüttelt. Die dabei eintretende Erwärmung stieg einmal bis zum lebhaften Sieden des Chloroforms, konnte aber durch Kühlung bald wieder herabgesetzt werden. Nach eintägiger Einwirkung und Stehenlassen über Nacht wurde schliesslich noch etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, da noch unverändertes Chloroform vorhanden, hierauf mit Wasser verdünnt, abgekühlt und mit Aether zweimal ausgeschüttelt; die Destillation ergab 30 Grm. einer bei 140°—150° siedenden Fraction, die sich als Orthoameisensäureäthylester erwies. Da ich bei diesem ersten Versuche schon eine Ausbeute erhalten, welche jener unter Verwendung von Natrium ziemlich nahe kam, so dachte ich, es müsste möglich sein, dieselbe durch Ermittlung der günstigsten Reactionsbedingungen noch wesentlich zu erhöhen.

So wurden einmal 140 Grm. Natron in 200 Ccm. Wasser gelöst, in einem kleinen eisernen, mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Kesselchen auf 60° erwärmt, innerhalb 6 Stunden die Mischung aus 120 Grm. Chloroform und 150 Grm. Alkohol eintropfen gelassen — wobei die Temperatur bis auf 70° stieg — schliesslich noch $\frac{1}{2}$ Stunde weiter gerührt, dann mit Wasser verdünnt und ausgeäthert; ich erhielt hierbei 19,5 Grm. der Fraction 140°—150°.

Ein andermal erwärmte ich im gleichen Apparate 300 Grm. Natronlauge mit 20% Gehalt an NaOH auf 65° und liess 60 Grm. Chloroform mit 76 Grm. Alkohol gemischt eintropfen, während die Temperatur bis 75° stieg; Aetherrückstand nur etwa 2 Ccm.

Die grössere Verdünnung bei letzterem Versuche schien schuld zu sein, dass dabei fast nichts erhalten wurde, deshalb

¹⁾ Tiemann, Ber. 15, 2685.

²⁾ Gabriel, das. 10, 186.

nahm ich für einen folgenden auf 180 Grm. Natron bloss 50 Ccm. Wasser, erhitze bis gelöst, liess unter Rühren auf 65° erkalten und nun die Mischung aus 120 Grm. Chloroform und 155 Grm. Alkohol zutropfen. Der Rührer fing bald an schwer zu gehen, das Zutropfen musste wegen lebhafter Reaction langsam geschehen, man konnte nur nach den Nebeln, die im Vorstoss auftraten, und nach dem Rücklauf aus dem Kühler reguliren, da das Thermometer in der dicken Masse nicht richtig anzeigte. Nachdem ungefähr die Hälfte eingetropft war, ging der Rührer wieder leichter. Bei der weitem Verarbeitung in gewöhnlicher Weise wurden 16,5 Grm. bei 140° bis 150° siedenden Productes und ziemlich viel höher siedenden Rückstandes erhalten.

Bei einem anderen Versuche wurde die doppelte Menge Wasser — 100 Ccm. auf 155 NaOH — als bei letzterem genommen. Die Ausbeute betrug jetzt blos 10 Grm.

Auch mit alkoholischem Natron stellte ich einige Versuche an, dabei einen unter sehr langsamer Zugabe des Chloroforms, 120 Grm. innerhalb 8 Tagen, während die Flasche im Freien bei Winterkälte stand, aber bei keinem wurden wägbare Mengen des Orthoesters erhalten. Der Geruch der Aetherrückstände deutete wohl auf die Entstehung von Spuren, aber lange gestandenes alkoholisches Natron riecht beim Verdampfen ähnlich, und der Aether könnte wohl auch bloss diesen Geruch aufgenommen haben. Im Weiteren versuchte ich noch, das Natron durch ein weniger kräftiges Alkali, das den einmal gebildeten Ester nicht gleich wieder verseift, zu ersetzen. So wurden einmal 200 Grm. fein gepulverter gebrannter Kalk mit 400 Grm. absolutem Alkohol und 120 Grm. Chloroform 2 Tage lang am Rückflusskühler gekocht, ein anderes Mal zu Staub gelöschter Kalk in gleicher Weise. In beiden Fällen wurde zunächst vom Kalk abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und letzterer dann aus dem Filtrat abdestillirt; gebildeter Ester und von der Umsetzung herrührendes Chlorcalcium wären im Destillationsrückstande gewesen, doch blieb kein solcher, nach dem Ausspülen des Kolbens mit Wasser gab dieses nur solche Spuren von Cl-Reaction, wie ebensolche schon vom Kalk herühren konnten.

Die angeführten Versuche ergaben, dass sich Orthoameisen-

säureäthylester auch mit NaOH in wässriger Lösung herstellen lässt, die günstigsten Bedingungen hierfür aber noch nicht festgestellt sind. Selbst zwei scheinbar in ganz gleicher Weise ausgeführte Versuche gaben nicht immer die gleiche Ausbeute; ausser Substanzverhältnissen und Temperatur scheint auch die Schnelligkeit des Rührens oder Schüttelns und die Chloroformzugabe die Ausbeute stark zu beeinflussen. Ich setzte die Versuche nicht weiter fort, als Tollens¹⁾ das Loew'sche Verfahren zur Darstellung des Formaldehyds²⁾ noch soweit verbessert hatte, dass an eine technische Herstellung dieser Substanz zu denken war.

Condensationsversuche mit Orthoameisensäure- äthylester.

O. Fischer und C. Körner geben am Schlusse ihrer oben citirten Abhandlung an, dass sie beabsichtigen, auch die Combination des Orthoesters mit Monomethylanilin, Aethylanilin, Methyl-diphenylamin u. s. w. durchzuführen, ich habe seitdem keine weiteren Angaben hierüber finden können. Für die Technik hätte zunächst eine Condensation mit Diphenylamin Interesse geboten, um Triphenylparaleukanilin zu erhalten, das man dann selbst oder in Form seiner Sulfonsäure oxydirt hätte. Für diesen Zweck wäre auch ein etwas höherer Preis für den Orthoameisensäureester statthaft gewesen, einerseits wegen des geringern Verbrauchs an solchem bei dem hohen Molekulargewichte der zu erhaltenden Produkte, andererseits wegen des höhern Marktwertes dieser als Farbstoffe.

Es gelang mir nicht, eine Condensation des Orthoameisensäureäthylesters mit Diphenylamin zu erzielen; so wurden z. B. 15 Grm. des Esters mit 51 Grm. Diphenylamin und 50 Grm. Chlorzink in 150 Grm. Alkohol zwei Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Da sich keine schwer lösliche Substanz abschied, wie es wohl bei dieser Concentration bei der Bildung des verlangten Condensationsproduktes der Fall gewesen wäre, so wurde der Alkohol abdestillirt und einen Tag lang auf 140° erhitzt, aber bei der Verarbeitung der Schmelze liess sich die

¹⁾ Ber. 19, 2133.

²⁾ Dies. Journ. [2] 33, 321.

gewünschte Leukobase nicht finden. Ich versuchte dann noch andere Condensationsarten, auch mit conc. Schwefelsäure, durch welche der Ester nicht sofort zersetzt wird, wenn man denselben sehr vorsichtig zugiebt und in der Kälte stehen lässt, aber alle ohne Erfolg.

Hingegen liefert Methyl-diphenylamin leicht ein Condensationsprodukt. Werden 25 Grm. desselben mit 8 Grm. Orthoester unter Zugabe von 25 Grm. $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich am Boden des Kölbchens bald eine dicke, zähe Schicht aus; um die Masse homogener zu machen, wurden noch 25 Grm. $ZnCl_2$ zugesetzt und unter öfterem Rühren zwei Tage lang erwärmt. Zur Entfernung des Chlorzinks wurde zunächst mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure ausgekocht, hierauf mit kochendem Alkohol ausgezogen, bis der Rückstand nach dem Erkalten fest war, schliesslich, um die freie Leukobase zu erhalten, noch mit alkoholischem Natron und dann mit Wasser aufgeköcht. Die Entfernung des überschüssigen Methyl-diphenylamins ist bei solchen Arbeiten immer eine unangenehme, verlustreiche Sache, so dass ich nur 12 Grm. einer Substanz erhielt, die als Trimethyl-triphenylparaleukanilin anzusprechen ist. Nach dem Zerreiben bildete dieses ein grauweises Pulver, ein Ueberführen in kristallisirte Form gelang mir nicht. An der Luft bläut sich die Substanz bald, doch wird die Lösung in Alkohol durch Chloranil nicht so leicht oxydirt wie jene ähnlicher Leukobasen; nur langsam färbt sich die kochende Lösung und bleibt in der Durchsicht immer rothstichig. Erst beim Stehen sie wird allmählich dunkler, aber dies thut die alkoholische Lösung auch für sich unter Einwirkung des Luftsauerstoffs, besonders Tropfen davon auf Filtrirpapier. Bleisuperoxyd hingegen oxydirt die Eisessiglösung der Base sofort; ein bestimmter Schmelzpunkt derselben konnte nicht beobachtet werden, da sie beim Erwärmen bald zusammensintert.

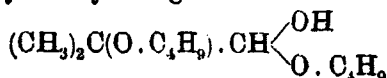
Basel, im Juli 1893.

Ueber die Einwirkung von Jod auf Natriumpropylat;

von

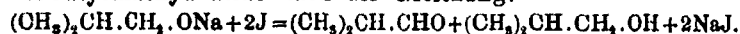
A. Kessler.

In einer von Gorboff und mir schon vor mehreren Jahren veröffentlichten Arbeit¹⁾, haben wir unter Anderem die Einwirkung von freiem Jod auf Natriumisobutylat untersucht. Wir haben gezeigt, dass als Hauptprodukt dieser Reaction eine Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ gebildet wird, welche ein Aetherderivat des Oxyisobutyraldehyds folgender Constitution:

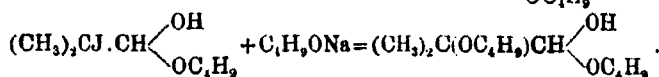
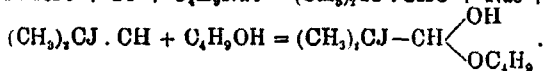
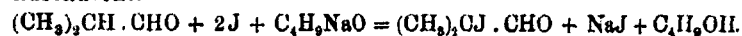


darstellt. (Die Gruppe C_4H_9 ist das Radical $(CH_3)_2CH \cdot CH_2$ des Isobutylalkohols). Ausserdem bilden sich noch in geringer Quantität höher siedende neutrale Produkte und beträchtliche Mengen Isobuttersäure, die von kohlenstoffreicheren sauren Körpern (einem Octolacton und anscheinend von Isobutyloxyisobuttersäure) begleitet wird.

Zur Erklärung des Mechanismus dieser complicirten Reaction haben wir die Annahme gemacht, dass bei der Wechselwirkung zwischen Jod und Natriumisobutylat sich anfänglich Isobutyraldehyd bilde nach der Gleichung:



Der fernere Verlauf der Reaction würde im Austausch von H des gebildeten Isobutyraldehyds gegen J bestehen (eine derartige Substitution ist in alkalischer Lösung sehr wohl denkbar), unter Bildung eines jodirten Aldehyds, der danach sich mit den Elementen des Isobutylalkohols vereinigt²⁾ und unter dem Einfluss des Isobutylats das Jod gegen die Gruppe OC_4H_9 austauscht:



¹⁾ Dies. Journ. [2] 41, (1890) 224.

²⁾ Die halogensubstituirten Aldehyde sind ausserordentlich befähigt, ähnliche Verbindungen einzugehen.

Die Bildung von Isobutyraldehyd im Anfangsstadium der Reaction erklärt auch in befriedigender Weise das Auftreten von Isobuttersäure und, bis zu einem gewissen Grade, auch der anderen isolirten Reactionsprodukte.¹⁾

Die oben angeführte Anschauung von dem Verlaufe der Reaction zwischen Natriumisobutylat und Jod führt nothwendig zur Folgerung, dass analoge Vorgänge auch bei der Einwirkung von Jod auf die Alkoholate anderer primärer Alkohole auftreten müssen. In solchem Falle könnte diese Reaction zur Gewinnung von Aetherderivate der Oxyaldehyde (von bestimmter Structur) und folglich auch der freien Oxyaldehyde dienen.²⁾ Von dieser Annahme ausgehend, unternahm ich die Untersuchung der Einwirkung von Jod auf Natriumpropylat. Die Umstände haben mich leider gezwungen, meine Arbeiten im Laboratorium aufzugeben, und ich entschliesse mich daher, die wenigen von mir schon gewonnenen Resultate zu veröffentlichen. Dieselben bekräftigen, wie mir scheint, die oben ausgesprochene Ansicht, dass die Einwirkung von Jod auf die Alkoholate der primären Alkohole in der That eine allgemeine Reaction ist. Die Einwirkung von Jod auf Natriumpropylat wurde folgendermassen ausgeführt: 16,5 Grm. metallisches Natrium wurden in 175 Grm. Propylalkohol (Siedep. 97° — 98° bei 763 Mm. Druck) gelöst.³⁾ Nach der Auflösung des Natriums wurde die Alkoholatlösung durch Eiswasser auf 6° — 7° abgekühlt, wobei das Ganze zu einer festen, etwas gelblich gefärbten Masse erstarrte⁴⁾, und darauf 75 Grm. krystallisirtes Jod hinzugefügt. Um Erwärmung zu vermeiden, wurde dabei der Kolben durch Eiswasser gekühlt, und das Jod nur allmählich und in sehr kleinen Portionen, unter stetigem Umschütteln des Kolbens, eingetragen.

¹⁾ Betreffs des Näheren verweise ich den Leser auf die oben angeführte Abhandlung.

²⁾ Der Aether des α -Oxyisobutyraldehyds liefert bei der Einwirkung von Essigsäure den freien α -Oxyisobutyraldehyd.

³⁾ Die Auflösung geht zuletzt, selbst beim Erwärmen, nur sehr schwierig von statten, in Folge von Bildung unlöslicher Krusten des Alkoholats, welche jedoch durch häufiges Umschütteln zerstört werden können und sich am Boden des Kolbens ansammeln.

⁴⁾ Auf das feste Alkoholat wurde eine geringe Quantität von Propylalkohol gegossen, damit beim Eintragen des Jods dasselbe sich auflösen und somit gleichmässiger auf das Alkoholat wirken könnte.

Die Reaction ging sehr ruhig vor sich, es schied sich NaJ aus, und das Alkoholat löste sich allmählich auf. Nach beendeter Reaction wurde das überschüssige Alkoholat durch eine 10 proc. Weinsäurelösung neutralisirt, (unter Kühlung mit Eiswasser) und das Reactionsgemisch darauf mit Wasser, bis zu vollständigen Ausfällung des gebildeten Jodoforms¹⁾, versetzt. Die wässrige Lösung, welche alle übrigen Reactionprodukte, sowie Propylalkohol enthielt, wurde der fractionirten Destillation unterworfen und das Destillat innerhalb folgender Temperaturgrenzen aufgefangen: I. 89°—92°, II. 92°—100°, III. 100°—100,5°. Die einzelnen Antheile wurden dann mit dem Glinzky'schen Dephlegmator wiederholt destillirt und folgende Fractionen erhalten: I. 88°—88,5° (ein Gemisch aus Propylalkohol und Wasser). II. 88,5°—90°. Bei der letzten Temperatur wurde die Destillation jedesmal unterbrochen, da der Destillationsrückstand inhomogen wurde und eine wässrige Lösung mit einer darüber gelagerten öligen Schicht darstellte. Das Oel wurde abgehoben und die wässrige Lösung von neuem am Dephlegmator gekocht. Hierbei trübte sie sich, und es schied sich ein Oel aus, das jedoch bis 99° vollständig überging. Der oberhalb 99° siedende Antheil wurde bei Seite gestellt und das Uebergegangene nochmals in derselben Weise behandelt.

Das auf dem eben beschriebenen Wege gewonnene ölige Produkt, welches noch viel Propylalkohol enthielt, wurde zur weiteren Reinigung unter einem Druck von 26—28 Mm. destillirt, da es bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck sich merklich veränderte. Ein bedeutender Antheil ging dabei unterhalb 50° über (Propylalkohol, Wasser); darauf stieg das Thermometer rasch auf 107° und zwischen 107° und 117° destillirte die Hauptmasse des Körpers; nur eine geringe Menge ging noch bis 140° über, während ein harzartiger Rückstand nachblieb. Aus der Hauptfraktion 107°—117° wurde durch häufiges Fractioniren ein Körper erhalten, der unter einem Druck von 26—28 Mm. bei 111°—114° überging. Derselbe stellte eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, war

¹⁾ Das Jodoform scheidet sich verunreinigt durch einen öligen Körper aus; seine Menge ist nur eine geringe, so wurden in einem Versuch aus 150 Grm. Jod 3,7 Grm. CHJ₃ erhalten.

in Wasser unlöslich und besass einen charakteristischen Geruch. Die Analyse ergab Werthe, die auf die Formel $C_9H_{20}O_3$ stimmen.

	Gefunden ¹⁾ :		Berechnet
	1.	2.	für $C_9H_{20}O_3$:
C	61,71	61,26	61,36 %
H	11,13	11,16	11,36 ..

Mit dieser Formel sind auch im Einklange die bei der Bestimmung des Molekulargewichts nach der Raoult'schen Methode im Beckmann'schen Apparat erhaltenen Resultate.

	Gefunden ²⁾ :		Berechnet:
	1.	2.	
	172	166	176.

Um die Natur des erhaltenen Körpers, der seiner Zusammensetzung nach vollkommen der bei der Einwirkung von Jod auf Natriumisobutylat entstehenden Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ entspricht, einigermaassen aufzuklären, wurde derselbe im zugeschmolzenen Rohre mit Essigsäure während 24 Stunden erhitzt. Der schwach gelblich gewordene Röhreninhalt mit Wasser versetzt, schied hierbei ein Oel aus, welches gewaschen und, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, fractionirt wurde. Es bestand aus einer zwischen 100° — 104° siedenden Flüssigkeit mit geringer Beimengung höher siedender Substanzen. Dieselbe besass den angenehmen ätherischen Geruch des Essigsäurepropylesters, dem auch der beobachtete Siedepunkt vollkommen entspricht.

Die Bildung von Essigsäurepropylester unter den angegebenen Bedingungen beweist das Vorhandensein der Propylgruppe im untersuchten Körper. Es erübrigte mithin, nach Analogie mit dem Einwirkungsprodukt $C_{12}H_{26}O_3$ von Jod auf Natriumisobutylat, das zweite mögliche Spaltungsprodukt des Körpers, den Oxyaldehyd aufzusuchen. Zu diesem Zwecke wurde die vom Essigsäurepropylester getrennte wässrige Lösung (mit welcher auch die Waschwässer vereinigt wurden) mit $NaHCO_3$ neutralisirt, durch ein nasses Filter filtrirt (zur Ent-

¹⁾ 1. 0,1160 Grm. Subst. gaben 0,2625 Grm. CO_2 und 0,1162 Grm. H_2O .

2. 0,1300 Grm. Subst. gaben 0,2920 Grm. CO_2 und 0,1306 Grm. H_2O .

²⁾ 1. Angewandt: Benzol 16,830 Grm., Substanz 0,1958 Grm. Erniedrigung = 0,331°.

2. Angewandt: Benzol 20,815 Grm., Substanz 0,1058 Grm. Erniedrigung = 0,150°. Die Constante für Benzol wurde gleich 49 gesetzt.

fernung einiger Tropfen oben aufschwimmenden Oeles) und wiederholt mit Aether geschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden über Chlorcalcium getrocknet, und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb eine geringe Menge einer Flüssigkeit, die der Destillation unterworfen wurde. Ein bestimmter Siedepunkt liess sich nicht beobachten, das Thermometer stieg ununterbrochen von 100° — 170° , wobei ein geringer harzartiger Rückstand hinterblieb.¹⁾ Leider war zu wenig Substanz vorhanden, um eine nochmalige Destillation oder irgend eine andere Reinigungsmethode vorzunehmen. Der Körper stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die einen schwachen, jedoch höchst eigenthümlichen Geruch besass, der sehr lebhaft an den des Oxyisobutyraldehyds erinnerte und energisch ammoniakalische Silberlösung, unter Bildung eines schönen Spiegels, reducirte. Diese Eigenschaften machen es ziemlich wahrscheinlich, dass wir es in der That mit Oxypropionaldehyd zu thun haben, dessen Bildung hier zu erwarten war. In diesem Falle würde die Verbindung $C_9H_{20}O_3$ ein völliges Analogon der bei der Einwirkung von Jod auf Natriumisobutylat entstehenden Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ sein, d. h. ein Aetherderivat des Oxypropionaldehyds: $C_3H_5(OC_3H_7)CH \begin{matrix} OH \\ | \\ OC_3H_7 \end{matrix}$.

Zum Schlusse muss ich erwähnen, dass bei der Einwirkung von Jod auf Natriumpropylat auch eine flüchtige Säure entsteht, die aber nicht weiter untersucht worden ist. (Nach Analogie der Einwirkung von Jod auf Natriumisobutylat wäre hier Propionsäure zu erwarten.)

Die erwähnte Untersuchung ist im Laufe des Jahres 1889 im Laboratorium der Universität Odessa, in der Abtheilung von Prof. A. A. Werigo ausgeführt, dem ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche für die lebenswürdige Freundlichkeit, mit welcher er mir die Benutzung seines Laboratoriums gestattet hat.

Im Februar 1893.

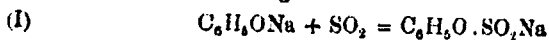
¹⁾ Ich halte es für nothwendig, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass auch bei der Destillation von nicht völlig reinem α -Oxyisobutyraldehyd ein fester Siedepunkt sich nicht beobachten liess. Die Substanz ging innerhalb eines grossen Temperaturintervalls über. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich in Polymerisationsvorgängen begründet.

Ueber die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Natriumverbindungen einiger Phenole;

von

C. Schall.

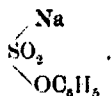
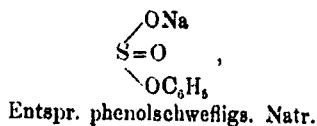
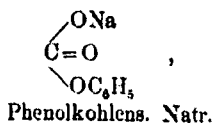
Ueber das Analogon der Kolbe'schen Reaction, statt Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd auf trocknes Phenolnatrium einwirken zu lassen, ist, meines Wissens, zuletzt von L. Haitinger¹⁾, aber ohne wesentlichen Erfolg gearbeitet worden. Dass das Anhydrid der schwefligen Säure sich mit dem Phenolnatrium im Sinne der Gleichung:



verbinden wird, könnte man vielleicht schon daraus schliessen, dass nach Hölzer²⁾ Schwefeldioxyd mit freiem Phenol und in der Kälte reagirt.

In der That vollzieht sich die Gleichung (I) in Wirklichkeit ganz glatt und unter lebhafter Wärmeentwicklung. Es haben daher das entstandene Salz sicher schon mehrere Experimentatoren in Händen gehabt.

Dasselbe ist nun nicht dem phenolkohlensaurem Natrium analog constituirt, sondern stellt das Natriumsalz des noch nicht beschriebenen Phenylesters der unsymmetrischen schwefligen Säure vor³⁾:



Natriumsalz des unsymmtr. schweflgs. Phenylesters
(= Natriumsulfonsäurephenylester.)

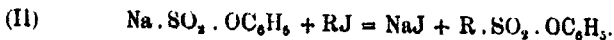
¹⁾ Wien. Mon. 4, 165—175.

²⁾ Dies. Journ. [2] 25, 463.

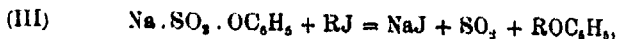
³⁾ Das Schwefelatom des Anhydrids zeigt also bei der Einlagerung in das Molekül des Phenolnatriums grössere Verwandtschaft, so zu sagen, zu dessen Natrium als zu dessen Sauerstoffatom. Das Umgekehrte ist bei dem Kohlenstoffatom des Kohlendioxyds der Fall.

Das letzte Schema erweist sich nun dadurch als das dem Sulz zukommende, weil:

1. Alle Umlagerungsversuche, analog den bekannten mit phenolkohlensaurem Natrium, scheiterten. 2. Das dem benzolsulfonsaurem Natrium metamere Natriumsalz mit Alkyljodiden die noch unbekanntem Alkylsulfonsäurephenylester liefert.¹⁾



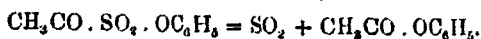
Diese Umsetzung ist aber durchaus keine glatte, sondern von einer zweiten Reaction begleitet, die bezüglich ihrer Ausgangsprodukte stets gleich intensiv (für R = Methyl bis Propyl) auftritt:



d. h. es bildet sich neben Jodnatrium und Schwefeldioxyd ein Phenoläther.

Schliesslich entsteht in allen Fällen eine braune, wenig einladende Substanz, deren Menge in dem Maasse rasch anwächst, als R kohlenstoffreicher wird. Ist R = Propyl, so haben wir in diesem braunen Körper das Hauptprodukt der Umsetzung des Natriumsulfonsäurephenylesters mit dem Alkyljodid. Daneben entsteht etwas Propylphenyläther und in ganz geringer Menge der Propylsulfonsäurephenylester. — Gleichung (II) lässt sich also für R = Butyl so gut wie nicht mehr verwirklichen.

Acetylchlorid reagirt in der Kälte nur träge auf das Estersalz, indem das Natrium desselben durch Acetyl ersetzt wird. Die entstandene Verbindung zerlegt sich aber bei der Destillation, selbst unter vermindertem Druck, indem Schwefeldioxyd entweicht und Essigsäurephenylester sich bildet:



Unter den nach Gleichung (II) dargestellten Sulfonsäureestern zeigt der Methylsulfonsäurephenylester die Eigenthümlichkeit, dass Brom, unter verschiedenen Bedingungen auf letzteren einwirkend, stets in den Phenylkern geht. Ebenso verhält sich die Nitrogruppe.

¹⁾ Phenolkohlensaures Natrium ergiebt bei 120° mit Methyljodid Salicylsäuremethylester.

Wie Phenolnatrium reagieren p-Kresol-, α - und β -Naphtholnatrium gegen Schwefeldioxyd.¹⁾ Es scheinen sich demnach die Natriumsalze der Monoxybenzole allgemein mit dem Säureanhydrid zu verbinden.

Die Erzielung von alkylirten Sulfonsäureestern nach Gleichung (II) gelingt nur noch bei dem Natriumsulfonsäure-p-kresylester. Die Natriumverbindungen des Sulfonsäure- α und - β -Naphthylesters setzen sich mit Alkyljodiden nicht mehr im erwähnten Sinne um.

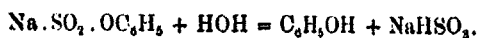
Es ist schliesslich bemerkenswerth, dass Resorcinnatrium, also ein Dioxybenzol, unter Zimmerwärme, bei welcher Phenolnatrium lebhaft Schwefeldioxyd absorbirt, von letzterem ganz unangegriffen bleibt.

Die vorliegenden, allgemeineren Ergebnisse sind das Resultat einer auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung ausgeführten Untersuchung von Hrn. stud. K. Kopp, über die ich mir in Nachfolgendem zu berichten erlaube.

Bereitung des Natriumsulfonsäurephenylesters. Nach H. Kolbe getrocknetes Phenolnatrium (s. auch Ber. 16, 1897) wird in eisernen Röhren durch Ueberleiten von trockenem Schwefeldioxyd mit demselben in Reaction gebracht. Das auf gewöhnliche Temperatur erkaltete Salz nimmt das einströmende Gas so lebhaft und unter so starker Wärmeentwicklung auf, dass stellenweise Bräunung der Masse eintritt und Umwicklung der Röhren mit feuchten Tüchern geboten erscheint. Erst nach Vollendung der Absorption tritt der Geruch nach Schwefeldioxyd an dem der Gasentwicklungsflasche entgegengesetzten Röhrenende auf, zugleich wird die röthliche Farbe des Phenolnatriums allmählich schwach gelblichweiss und dasselbe verwandelt sich in ein leichtes, hygroskopisches Pulver. Nach Gleichung (I) (S. 241) verlangen 60 Grm. trocknes Phenolnatrium 33,1 Grm. wasserfreies Schwefeldioxyd zur vollständigen Umsetzung in Natriumsulfonsäurephenylester. Bei Verwendung des angegebenen Gewichts Phenolnatrium war in der That die Absorption mit Aufnahme von 33 Grm. trockenem Schwefeldioxyd beendet.

¹⁾ Unter Entstehung von Natriumsulfonsäure-p-kresyl-, resp. α - und β -Naphthylester.

Das erhaltene Produkt ist nur in Wasser und zwar zum meist klar, kaum in Alkohol löslich. In ersterem tritt, namentlich bei älteren Präparaten, Abscheidung von Phenol ein, wohl unter Bildung von Natriumbisulfid.



Salzsäure zersetzt in Phenol, Schwefeldioxyd und Chlornatrium.

Erhitzen des Estersalzes im Rohr auf verschiedene Temperaturen (130°—190°) führte zu reichlicher Schwefeldioxydentwicklung und braunen, schmierigen, wasserunlöslichen, aber durch Alkalilauge aufnehmbaren Massen. Daneben blieb etwas Sulfonsäureester unzersetzt.

Ueberleiten von Schwefeldioxyd über auf 180° erwärmtes Phenolnatrium veranlasste Zersetzung und Bildung von Estersalz, bei noch höherer Temperatur (gegen 300°) diejenige hochschmelzender, amorpher, dunkler Massen.

Im Laufe mehrerer Tage wirkt Acetylchlorid auf das in absolutem Aether suspendirte Estersalz wie in der Einleitung (S. 242) angegeben.

Methansulfonsäurephenylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$. Es wurden 25 Grm. Natriumsulfonsäurephenylester mit 25 Grm. Methyljodid 3—4 Stunden lang im Rohr auf 190° erhitzt. Die neben freiem Schwefeldioxyd erhaltene dunkel- bis braungelbe, teigige Masse verwandelt sich, auf Wasserzusatz hin, in ein schweres, braunes Oel. Verrührt man dieses mit verdünnter Natronlauge, so ergeben sich ölige, braungefärbte Krystalle. Ihre Reinigung erfolgt: 1. durch Behandlung mit Wasserdampf, wobei zuerst Anisol, dann die Krystalle übergehen und ein brauner, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht aufnehmbarer Körper zurückbleibt, oder 2. nach dem Absaugen durch Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Kochen mit Thierkohle; der Alkohol lässt erwähnte braune Substanz zurück. Es schiessen weisse, bei 61°—62° schmelzende Blättchen (20% vom Gewicht des angewandten Estersalzes) an, in den Mutterlauge n bleibt das Anisol (s. Gleichung III, S. 242).

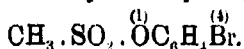
	Gefunden:				Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_3$:
	1.	2.	3.	4.	
C	48,98	48,91	—	—	48,84 °
H	4,54	4,74	—	—	4,65 „
S	—	—	18,74	18,85	18,60 „

Eine Dampfdichtebestimmung unter 197,7 Mm., resp. 118,5 Mm. und 119,3 Mm. Druck ergab entsprechend die Werthe 6,017—6,107 und 5,9698, berechnet 5,964 (auf Luft bezogen). Mit verdünnten Alkalien oder Barytwasser bis zur klaren Lösung gekocht, findet Spaltung des Esters in Phenol und methansulfonsaures Alkali, resp. Baryum statt. Nachdem das erste durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt und ausgeäthert, ergab das letzte:

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2)_2\text{Ba} + 1\frac{1}{2} \text{ aq.} :$
Ba	38,48	38,68	38,7 %
H ₂ O <small>(bei 110°—116° ausgetr.)</small>	7,63	7,65	7,63 „

Der Ester krystallisirt aus Ligroin in Nadeln, ist sublimirbar und siedet bei 279° (uncorr.) unter Atmosphärendruck. In kaltem Ligroin und Wasser sehr schwer, leicht in Benzol, Aether, Chloroform, absolutem Alkohol, ebenso in conc. Schwefelsäure bis 150° unzersetzt löslich. Verdünnte, siedende Salpetersäure greift nicht an, wohl aber rauchende.

Methansulfonsäure-p-bromphenylester,



Es werden 5 Grm. gepulverter Ester in 6 Grm. Brom in kleinen Antheilen kalt eingetragen und bei nachlassender Bromwasserstoffentwicklung bis zum Sieden des Halogens am Kühler erwärmt. Entweicht kein Gas mehr, so lässt man die noch warme Reaktionsmasse in kaltes Wasser einfließen, behandelt die krystallinische oder ölige Fällung mit etwas Binatriumcarbonatlösung und krystallisirt aus Alkohol um. Den Harnstoffkrystallen ähnliche Säulen vom Schmelzpunkt 83°.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_4\text{Br}:$
C	33,55	—	33,47 %
H	2,97	—	2,79 „
Br	—	31,70	31,87 „

Die Substanz ist leicht in kaltem Aether, Benzol und Chloroform, mässig in Weingeist löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Verseifung durch Alkalien liefert, neben methansulfonsaurem Salz, Parabromphenol (übergeführt in das bei 88° schmelzende o-Nitroderivat von Hübner und

Brenken, Ber. 6, 171). — Wendet man zur Zerlegung alkoholisches Kali an, so bildet sich in kleiner Menge Hydrochinondiäthyläther, indem ein anisähnlicher Geruch auftritt.

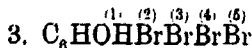
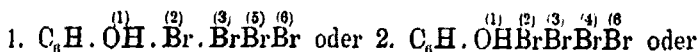
Weiteres Erhitzen mit Brom, selbst auf 180° im Rohr, verändert den monobromirten Ester nicht mehr.

Methansulfonsäuretetrabromphenylester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{HBr}_4$.

Man löst 3 Grm. monobromirten Ester in ca. 8 Grm. Brom, giebt vorsichtig ca. 3 Grm. geschmolzenes Aluminiumbromid zu und erwärmt am Kühler 1—2 Stunden lang auf 60°—70°. Nach Verjagung des Broms ist mit verdünnter Natriumbisulfatlösung zu verrühren, worauf man eine gelbe, krystallinische Masse erhält, die gewaschen, mit Salzsäure ausgekocht und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (um von niedriger bromirtem Ester zu trennen) weisse, seidenglänzende, bei 164°—165° schmelzende Nadelchen liefert.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{HBr}_4$:
C	17,29	—	17,21 %
H	1,05	—	0,82 „
Br	—	65,48	65,57 „

Leicht von kaltem Benzol, warmem Alkohol und Schwefelkohlenstoff aufgenommen. — Bei der Verseifung entsteht ein Tetrabromphenol, dem die Constitution



zukommen kann.

Da vom Monobromester, der Parabromphenol bei der Zerlegung giebt, ausgegangen wurde, so kann es sich nur um Schema 2 oder 3 handeln. Ersteres entspricht dem Tetrabromphenol von Körner (Ann. Chem. 137, 209) und Benedict (Ann. Chem. 199, 128), welches bei 118°—120° schmelzen soll, wie eine wiederholte Darstellung bestätigte. Das hier beschriebene Tetrabromphenol verhielt sich zwar dem Körner-Benedict'schen ganz gleich, verflüssigte sich aber bei 128°—129° (aus verd. Alkohol).

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4Br_4O$:
C	17,68	17,56 %
H	0,96	0,49 „

Dem tetrabromirten Ester kommt daher vielleicht das Schema $CH_3 \cdot SO_2 \cdot OC_6H_4(OH)BrBrBr$ zu.

Methansulfonsäurepentabromphenylester,
 $CH_3 \cdot SO_2 \cdot OC_6Br_5$.

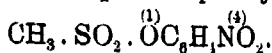
3 Grm. Monobromester, in 20 Grm. Brom gelöst, werden mit 10 Grm. geschmolzenem Aluminiumbromid am Kühler auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung erwärmt und alsdann der Halogenüberschuss bei gleicher Temperatur abgedampft. Nach dem Verreiben mit verdünnter Natriumbisulfatlösung und Umkrystallisation aus Alkohol, weisse, bei 171° schmelzende Nadelchen.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$CH_3 \cdot SO_2 \cdot OCB_5$:
C	14,94	—	14,81 %
H	0,58	—	0,58 „
Br	—	70,67	70,55 „

Bei der Verseifung mit Kalilauge entsteht Pentabromphenol, am Verhalten und Schmelzpunkt 226° — 227° der aus Schwefelkohlenstoff anschliessenden Krystalle erkannt.

Durch Erhitzen von Monobromester mit Brom und Aluminiumbromid im Rohr auf 100° erfolgt, nachdem fünf Bromatome in dem Phenylkern eingetreten, schliesslich die Spaltung des Esters, indem Pentabromphenol auftritt.

Methansulfonsäure-p-nitrophenylester,

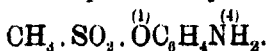


2,8 Grm. reinen Salpeter in 10 Grm. conc. Schwefelsäure fügt man zu einer gekühlten Lösung von 5 Grm. Methansulfonsäurephenylester in 12 Grm. der gleichen Säure. Nach 24stündigem Stehen ist auf Eiswasser zu giessen und der ausfallende Nitrokörper aus Benzol umzukrystallisiren. Schmelzpunkt 94° — 95° .

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$CH_3 \cdot SO_2 \cdot OC_6H_4NO_2$:
C	38,98	—	38,71 %
H	3,50	—	3,28 „
N	—	6,64	6,45 „

Leicht in warmem Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig aufnehmbar und bei der Verseifung mit kochender Kalilauge Paranitrophenol liefernd.

Methansulfonsäureparamidophenylester,



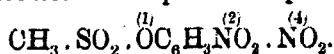
Der eben erwähnte Nitrokörper lässt sich in eisessigsaurer Lösung mit Zinn und Salzsäure leicht reduciren. Man fällt alsdann die entstandene Amidoverbindung unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit conc. Natronlauge und krystallisiert aus Benzol um. Weisse bei 89°—90° schmelzende Nadelchen.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \overset{(1)}{\text{O}}\overset{(4)}{\text{C}}_6\text{H}_4\text{NH}_2$:
C	45,13	—	44,92 %
H	5,07	—	4,81 „
N	—	7,52	7,49 „

Mässig in warmem Alkohol und Aether löslich. Mit siedendem Essigsäureanhydrid und aus Weingeist erhält man daraus den Methansulfonsäureparacetamidophenylester $\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \overset{(1)}{\text{O}}\overset{(4)}{\text{C}}_6\text{H}_4(\text{NHCOCH}_3)$. Nadelchen, bei 177° bis 178° schmelzend.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \overset{(1)}{\text{O}}\overset{(4)}{\text{C}}_6\text{H}_4(\text{NHCOCH}_3)$:
C	47,50	—	47,16 %
H	5,20	—	4,81 „
N	—	6,09	6,11 „

Methansulfonsäure-o-p-dinitrophenylester,

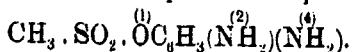


Zu der schon erwähnten Lösung des Esters in conc. Schwefelsäure (S. 247) giebt man langsam eine solche von 6,1 Grm. Salpeter in 25 Grm. Säure. Darauf folgende Behandlung wie bei dem Mononitroderivat, nur wird aus Alkohol umkrystallisiert. Blättchen, bei 82°—84° schmelzend.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \overset{(1)}{\text{O}}\overset{(2)}{\text{C}}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$:
C	32,29	—	32,08 %
H	2,45	—	2,29 „
N	—	10,72	10,67 „

Leicht in warmem Aether, Alkohol und Eisessig aufnehmbar. Giebt bei der Verseifung o-p-Dinitrophenol.

Methansulfonsäure-o-p-diamidophenylester,

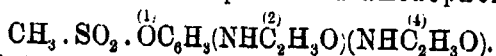


Die vorerwähnte Dinitroverbindung wird wie das Mononitroderivat reducirt und aus Aether umgelöst. Nadelchen, unter schwacher Bräunung bei 103°–104° schmelzend, an der Luft sich allmählich färbend. In warmem Benzol, Chloroform, Alkohol mässig aufnehmbar, mit letzterem, wenn unrein, leicht verschmierend.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{NH}_2):$
C	41,81	—	41,59 %
H	5,20	—	4,95 „
N	—	13,83	13,86 „

Geht mit Essigsäureanhydrid bei 150° über in:

Methansulfonsäure-o-p-diacetdiamidophenylester,



Aus Alkohol feine, verfilzte Nadelchen, unter schwacher Bräunung bei 236°–237° schmelzend.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_3(\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O})(\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O}):$
C	46,43	—	46,15 %
H	5,18	—	4,90 „
N	—	9,97	9,79 „

Aethansulfonsäurephenylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$.

Es sind 25 Grm. Natriumsulfonsäurephenylester mit der gleichen Menge Aethyljodid vierstündig auf 180° zu erhitzen. Der dunkelgelbe, teigige Rohrinhalt wurde, nach entsprechendem Wasserzusatz, mit überhitztem Dampf destillirt. — Es gehen zunächst Aethyljodid und Phenol über, sodann folgt¹⁾ Phenetol. (s. Gl. III, S. 242). Nach diesem zeigt sich ein schwefelhaltiges, im Wasser der nun gewechselten Vorlage zu Boden sinkendes Oel. Man treibt über, solange noch etwas übergeht und behält eine beträchtliche Menge braunschwarzer, harziger Substanz im Destillationskolben zurück.

Das gewonnene Oel, der fractionirten Destillation unterworfen, siedet grösstentheils zwischen 270°–290° unter Gelb-

¹⁾ Eine der 2. Darstellungsmethode des Methansulfonsäurephenylesters analoge (S 244) ist hier nicht anwendbar.

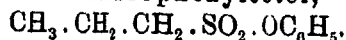
färbung. Man nimmt nun in Aether auf, schüttelt mit verdünnter Natronlauge, welche geringe Mengen eines phenolartigen Körpers aufnimmt, und treibt zum zweiten Male über, wobei man engere Grenzen, 286°—288°, erhält. Dies Verfahren ist zu wiederholen und am besten noch einmal unter vermindertem Druck zu destilliren.

Das so sich ergebende, schwach gelblich gefärbte Oel von eigenthümlichem Geruch erstarrt in einer Kältemischung, wird aber bei Zimmerwärme sofort wieder flüssig. Erst nach längerem Stehen im Eiskasten tritt eigentliche Krystallisation ein. Nun erst gelingt es, aus warmem Aether, unter Ligroinezusatz bis zu beginnender Trübung, umzukrystallisiren. Weisse Blättchen, bei 34°—35° schmelzend.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_9H_8SO_2 \cdot OC_6H_5$:
C	51,61	—	51,61 %
H	5,31	—	5,38 „
S	—	17,38	17,20 „

Der Ester kocht unter Atmosphärendruck bei 287° bis 288°, ist leicht in kaltem Benzol, sowie Alkohol löslich. Er verseift sich zu Aethansulfonsäure und Phenol. Ausbeute weit weniger gut als bei dem Methansulfonsäureester.

N-Propansulfonsäurephenylester,



Darstellung mittelst N-Propyljodid, wie schon angegeben (S. 244 u. 249). Der Versuch ist geglückt, wenn der Rohrinhalt dunkelbraun und teigig aussieht.¹⁾ — Mit überhitztem Wasserdampf gehen zunächst Propyljodid und Phenol, sowie Propylphenyläther über, dann folgt, verhältnissmässig langsam zur Vorlage gelangend, der neue Ester, dessen Ausbeute äusserst gering war. Im Kolben bleibt eine grosse Menge eines schwarzbraunen, schmierigen, bald erstarrenden Körpers zurück. — Das Oel erfuhr genau dieselbe Reinigung, wie sie bei dem Aethansulfonsäureester angegeben, nur dass durchgängig unter vermindertem Druck destillirt wurde, da sonst nicht unbedeutliche Zersetzung unter Schwefeldioxydentwicklung stattfindet.

¹⁾ Unter noch nicht ermittelten Bedingungen findet man ihn zuweilen bröcklich, schwarz und glänzend, sowie von sehr unangenehmem Geruch. Er liefert dann keinen Propansulfonsäureester.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_3H_7 \cdot SO_2 \cdot OC_6H_5$:
C	54,42	—	54,00 °
H	6,21	—	6,00 „
S	—	15,69	16,00 „

Braunes, dickflüssiges, nicht erstarrendes Oel, nur in Ligroin und Wasser, selbst in der Wärme schwer löslich; es liefert bei der Verseifung Propansulfonsäure und Phenol.

Natriumsulfonsäure-p-kresylester,
 $Na \cdot SO_2 \cdot OC_6H_4CH_3$.

Entsteht aus Parakresolnatrium (nach Ihle, dies Journ. [2] 14, 456, bereitet) genau in gleicher Weise wie der Natriumsulfonsäureester aus Phenolnatrium durch Ueberleiten von Schwefeldioxyd und zeigt auch genau das gleiche Verhalten des letztgenannten Esters.

Methansulfonsäure-p-kresylester
 $CH_3 \cdot SO_2 \cdot OC_6H_4CH_3$.

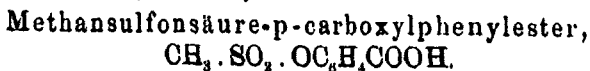
Von 25 Grm. des Estersalzes und Jodmethyls ausgehend, wurde diesmal 15 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der zum Theil krystallinische Rohrinhalt wandelt sich auf Wasserzusatz in ein dickliches Oel um. Durch Verrühren mit verdünnter Natronlauge (zur Entfernung von Kresol) und namentlich durch Hinzufügen eines Kryställchens des Methansulfonsäurephenylesters erstarrt alsbald der grösste Theil. Der abgesaugte flüssige Rest ist Kresylmethyläther.¹⁾ Krystallisirt man das Feste aus Alkohol um, so erhält man, selbst unter Zuhülfenahme von Thierkohle, nur gelbliche Abscheidungen. Es ist daher im luftverdünnten Raum zu destilliren und wiederholt umzukrystallisiren, ehe sich weisse Würfel vom Schmelzpunkt $44,5^\circ$ — 46° bilden.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$CH_3 \cdot SO_2 \cdot OC_7H_7$:
C	51,29	—	51,61 °
H	5,18	—	5,38 „
S	—	17,12	17,20 „

Bei der Schwefelbestimmung nach Carius ist der Rohrinhalt einzutrocknen und mit Alkali und Salpeter zu schmelzen, da sonst nicht aller Schwefel oxydirt wird.

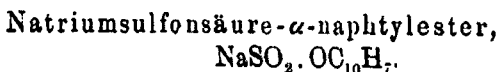
¹⁾ Derselbe enthält noch etwas des Sulfonsäureesters, von dem er durch fractionirte Destillation angenähert zu befreien. Vollständig geschieht dies durch Kochen mit Kalilauge.

Der Ester siedet bei 295° (uncorr.) nicht ganz unzersetzt, doch thut er dies bei 260°—264° unter 207 Mm. Druck. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirbar, in der Kälte sehr schwer in Ligroin und Wasser, mässig in Alkohol löslich. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine Eisessiglösung des Esters, oder von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure auf letzteren selbst wird die Methylgruppe im Kresylkern oxydirt und es entsteht:



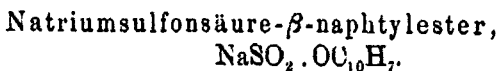
Weisse Nadelchen, bei 224° schmelzend, in Aether und warmem Alkohol reichlich löslich.

	Gefunden:		Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_4\text{O}_2$:
	1.	2.	
C	44,41	—	44,44 %
H	3,78	—	3,70 „
S	—	15,03	14,82 „



Es wurde α - und β -Naphtolnatrium analog dem Phenolnatrium dargestellt, nur trocknete man bei 250° statt 300° im Wasserstoffstrom.

α -Naphtolnatrium absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Schwefeldioxyd unter geringer Erwärmung. Bei Erhitzung der so erhaltenen Verbindung mit Methyljodid auf 170° entsteht jedoch stets eine schmierige, schwarze, nicht zu verarbeitende Masse.



β -Naphtolnatrium absorbirt bei Zimmerwärme ebenfalls Schwefeldioxyd, doch konnte hierbei Selbsterhitzung nicht beobachtet werden.

Bei Einschluss des Reactionsproduktes mit Methyljodid trat nur der bei 72° schmelzende Methyläther des β -Naphtols auf. (Gl. III S. 242.)

Schwefeldioxyd und Resorcinnatrium wirken unter den S. 243 geschilderten Bedingungen nicht aufeinander ein.

Um zu einem dem phenolkohlensauren Natrium analog constituirten phenolschwefligsauren Natrium zu kommen, ist demnach das Ueberleiten von Schwefeldioxyd über Phenolnatrium unbrauchbar. Vielleicht dürfte Thionylchlorid mit Phenol oder Phenolnatrium unter gewissen Bedingungen den Diphenylester der symmetrischen schwefligen Säure liefern, der in der Kälte mit Kalihydrat analog dem Diäthylester (Warlitz¹⁾), Ann. Chem. 143, 75) das dem phenolkohlensauren Natrium entsprechende schwefligsaure Salz zu erzeugen vermöchte (unter Phenol-, resp. Alkoholabspaltung).

Zürich, Universitätslaboratorium, Abth. Prof. V. Merz.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXII. ana-Chlorchinolin²⁾;

von

Ad. Claus und K. Junghanns.³⁾

Dass bei der nach Skraup ausgeführten Behandlung von m-Chloranilin die beiden metaständigen Chlorchinoline neben einander entstehen, ist zuerst von La Coste¹⁾ festgestellt worden, der auch die Trennung beider durch Darstellung der doppelchromsauren Salze als die einfachste und bequemste erkannte. Später hat Freydl⁵⁾ die Untersuchungen La Coste's wiederholt und das ana-Chlorchinolin auch aus dem von Claus und Kramer⁶⁾ zuerst dargestellten ana-Nitrochinolin über die Amido- und Diazo-Verbindung hergestellt, schliesslich aber offenbar seine Präparate verwechselt und die aus dem meta-Chlorchinolin erhaltenen Derivate dem ana-Chlorchinolin und umgekehrt (siehe folgende Abhandlung) zugeschrieben.

¹⁾ Derjenige der unsymmetrischen: R. Otto, Ber. 19, 1832.

²⁾ Fortsetzung von dies. Journ. [2] 48, 185.

³⁾ Karl Junghanns, Inaug.-Dissertation. Freiburg i. B. 1890.

⁴⁾ Ber. 18, 2940.

⁵⁾ Wien. Mon. 8, 583.

⁶⁾ Ber. 18, 1246.

Betreffs eingehenderer Angaben über die Darstellung der beiden Chlorchinoline aus m-Chloranilin sei auf die Dissertation von Junghanns S. 10ff. verwiesen. Wird das von anderen Verunreinigungen befreite Gemisch der zwei m-Chlorchinoline in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die kochende Lösung mit der entsprechenden Menge einer concentrirten Kaliumdichromat-Lösung versetzt, so scheidet sich in der kochend heissen Flüssigkeit innerhalb weniger Augenblicke in Form von langen, orangegelben Nadeln eine Krystallisation aus, welche, wenn sie sofort aus der heissen Lösung abfiltrirt wird, das ganz reine:

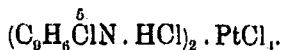
Bichromat des ana-Chlorchinolines repräsentirt. Beim Erhitzen beginnen diese auch in kochendem Wasser sehr schwer löslichen Krystalle gegen 172° — 173° Zersetzung zu erleiden und zu erweichen, aber erst bei 178° sind sie unter lebhafter Zersetzung vollständig geschmolzen.

Aus dem erkaltenden Filtrat scheidet sich eine zweite Krystallisation ab, die einen niedrigeren Schmelzpunkt, in der Regel, wenn man bis zur vollständigen Erkaltung mit dem Sammeln dieser Krystalle gewartet hat, von 146° — 151° zeigt. Voraussichtlich ist das von La Coste beschriebene Salz, für welches er den Schmelzp. 165° angegeben hat, ein Gemenge dieser beiden Krystallisationen gewesen, insofern La Coste dasselbe auf einmal und erst aus der erkalteten Lösung gewonnen hat. Aus solchen niedriger schmelzenden Gemengen gewinnt man leicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser das reine bei 178° schmelzende ana-Chlorchinolinbichromat.

Die verschiedenen Mutterlaugen werden am besten vereinigt und liefern, nachdem sie zur gehörigen Concentration eingedampft sind, eine aus kleinen, hellgelben, meist zu Klumpen vereinigten Nadelchen bestehende Krystallisation, welche bei 109° , resp. 110° — 111° schmilzt. Dieses Präparat ist jedoch durchaus noch nicht, wie man früher glaubte, reines meta-Chlorchinolinbichromat, sondern enthält daneben bemerkenswerthe Mengen des ana-Chlorchinolinsalzes. Ueber die weitere Verarbeitung dieses Produktes siehe den w. u. folgenden Aufsatz „Ueber meta-Chlorchinolin.“

Das ana-Chlorchinolin bildet im reinen Zustand eine schneeweiße, strahlig-krystallinische Masse oder auch einzelne ausgebildete, farblose, prismatische Krystalle, schmilzt in beiden Formen bei 31° zu einem farblosen, eigenthümlich aromatisch riechenden Oel und siedet constant bei 268°. — In heissem Wasser ist es wenig, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich, wird aber von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. leicht gelöst.

Platindoppelsalz des ana-Chlorchinolins:

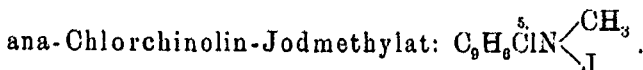


Versetzt man eine Auflösung von ana-Chlorchinolin in verdünnter Salzsäure mit etwa dem gleichen Volum Alkohol und erwärmt auf Wasserbadtemperatur, so entsteht auf Zusatz von Platinchlorid in der Wärme kein Niederschlag. Beim Erkalten aber krystallisirt das Platinat in prächtigen, orangegelben, glänzenden Nadeln und Säulchen aus. Dieselben lassen sich aus verdünnter Salzsäure, besser aus alkoholischer Salzsäure unverändert umkrystallisiren und vertragen auch das Kochen mit Wasser. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zersetzen sie sich bei 253°. — Sie enthalten kein Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	26,4	26,25 %.

Silbernitrat-ana-Chlorchinolin: $(C_9H_6\overset{6}{Cl}N)_2 \cdot AgNO_3$.
Diese Verbindung entsteht, wenn man eine Auflösung von ana-Chlorchinolin in Alkohol mit der genügenden Menge einer Lösung von salpetersaurem Silber in Wasser versetzt; nach kurzer Zeit krystallisirt sie in Form farbloser, glänzender, platter Nadeln und Säulen aus, die in Wasser und verdünntem Alkohol löslich, in absolutem Alkohol unlöslich sind. In feuchtem Zustand namentlich färben sich die Krystalle am Licht braun; sie schmelzen bei 154°.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	21,73	21,69 %.



Die Vereinigung der beiden Componenten zu dieser Verbindung erfolgt leicht und ist nach zweistündigem Erhitzen auf

80°--100° eine vollständige. Aus der wässrigen Auflösung der Reaktionsmasse krystallisirt das reine Jodmethylat in prachtvollen, intensiv schwefelgelben, glänzenden, durchsichtigen Nadeln, oder auch in massigeren Balken und Platten, die dann aber nicht mehr durchsichtig sind und auch keinen Glanz besitzen. — Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser und schmelzen gegen 250° unter Zersetzung.

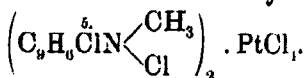
	Berechnet:	Gefunden:
J	41,57	41,31 %.



Durch Umlagerung mit Chlorsilber aus dem Jodmethylat dargestellt, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in durchsichtigen, gelblich gefärbten, glasglänzenden, derben Nadeln, die wasserfrei sind und gegen 213° unter Zersetzung schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	16,58	16,7 %.

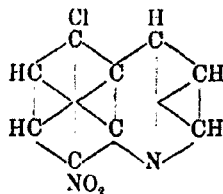
Chloroplatinat des Chlormethylates:



Scheidet sich aus der wässrigen wie aus der alkoholischen Lösung des ana-Chlorchinolinchloromethylates auf Zusatz von Platinchloridlösung allmählich in Form von prachtvollen, goldgelben, glänzenden Krystallblättchen ab, die zu einer dichteren Masse zusammengepresst einen bräunlichen Bronzeglantz annehmen. — Dieselben werden von heissem Wasser zersetzt; sie schmelzen unter Zersetzung bei 238°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	25,44	25,35 %.

o-Nitro-ana-chlorchinolin:



Beim Eintragen von 1 Gewichtstheil ana-Chlorchinolin in das sechsfache Gewicht eines mit Eis gekühlten Gemisches

aus je gleichen Gewichtsmengen rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und Schwefelsäurehydrat verläuft die Nitrirung ruhig und glatt, und man erhält nach mehrstündigem Stehen der Reactionsmasse in Zimmertemperatur beim Eintragen derselben in Eiswasser nahezu in quantitativer Ausbeute das o-Nitroderivat in Form eines vollkommen weissen, flockigen Niederschlages ausgeschieden. Freilich entsteht nicht nur unter diesen Umständen immer, sondern auch unter allen anderen von uns versuchten Nitrirungsverhältnissen stets noch ein zweites Produkt, das nicht durch Wasser aus den Säurelösungen fällbar ist, sondern erst beim Neutralisiren derselben ausfällt; allein die Menge dieses zweiten Produktes ist stets nur so unbedeutend, dass wir bei der Nitrirung von im Ganzen etwa 100 Grm. ana-Chlorchinolin im Ganzen Alles in Allem noch nicht 1 Grm. dieses zweiten Nitrirungsproduktes erhalten haben.

Die durch Wasser aus den sauren Nitrirungsflüssigkeiten ausgeschiedene Masse liefert durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist sofort das o-Nitro-ana-chlorchinolin rein in Form von farblosen, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen und Säulen, welche bei 184° schmelzen. — Diese Krystalle sind in Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht löslich, von Wasser werden sie dagegen nicht und auch von verdünnten Säuren kaum aufgenommen. In concentrirten Säuren sind sie dagegen reichlich löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	17,02	17,36 %
Ba	13,42	14,21 „

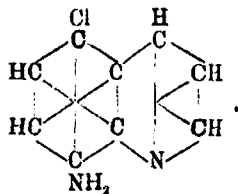
Durch Aufnahme der Nitrogruppe hat die Verbindung ihre basischen Eigenschaften so weit eingebüsst, dass sie sich nicht mehr mit Jodmethyl, auch nicht beim Erhitzen auf 140°—150°, zu verbinden vermag.

Das Platindoppelsalz: $(C_9H_6(\overset{2}{NO}_2)\overset{5}{Cl}N.HCl)_2.PtCl_4$, darzustellen, dagegen gelingt, wenn man das Nitrochlorchinolin in einem Ueberschuss von concentrirter, mit etwas Alkohol versetzter Salzsäure auflöst und diese Lösung mit concentrirter Platinchlorid solution versetzt. Das Platindoppelsalz scheidet sich dann in schönen orangeröthen, glas-

glänzenden, prismatischen und säulenförmigen Krystallen aus, die jedoch gegen Wasser sehr unbeständig sind und schon durch verdünnte Salzsäure dissociirt werden. — Beim Erhitzen schmelzen sie unter Zersetzung gegen 221°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,53	23,89 %.

o-Amido-ana-chlorchinolin:



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 5 Grm. des Nitroproduktes zunächst für sich in etwas concentrirter Salzsäure gelöst. Diese klare Lösung wird sodann allmählich und unter fortwährendem Umschütteln in eine Lösung von 35—40 Grm. Zinnchlorür in 200—250 Grm. 20procent. Salzsäure, die auf einem Dampfbad angewärmt ist, eingetragen. Die sofort blutroth gewordene Flüssigkeit erwärmt sich, sobald die Reduction einmal begonnen hat, von selbst weiter und deshalb muss der Kolben ab und zu von dem Wasserbad entfernt werden. Zuletzt erwärmt man wieder so lange, bis die dunkelrothe Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Stellt man diese Lösung dann kalt, so krystallisirt das Zinndoppelsalz der entstandenen Amidoverbindung fast quantitativ in Form von gelbrothen Krystallen aus, sodass es sich nicht lohnt, die von den letzteren getrennte Mutterlauge weiter zu verarbeiten.

Diese Krystalle des Zinndoppelsalzes zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich gegen 198°, ohne zu schmelzen. Dieselben werden am besten durch Erwärmen mit Alkali zersetzt, und das dadurch freigemachte Amidochlorchinolin wird mit Wasserdampf übergetrieben, was im Gegensatz zu der entsprechenden Nitroverbindung, die nur schwer mit Wasserdampf übergeht, mit Leichtigkeit vor sich geht. —

Nach weiterem Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das o-Amido-ana-chlorchinolin in Form farbloser, leicht einen Stich ins Gelbliche annehmenden, glänzenden Nadeln, welche constant bei 69° schmelzen. Dieselben sind

in Wasser nur sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. löslich. In nicht zu verdünnten Säuren lösen sie sich leicht; die Lösung in Salzsäure ist intensiv roth. Die Base sublimirt leicht und unverändert zu feinen Nadelchen, die, wenn nicht sehr vorsichtig erhitzt wird, bald etwa bei 70° zu einem farblosen, strahlig krystallinisch erstarrenden Oel schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	19,88	19,71 %.

Das salzsaure Salz: $C_9H_5(NH_2)^2\overset{5}{C}lN.HCl$, erhält man, wenn die Auflösung der Base in concentrirter Salzsäure unter dem Exsiccator über Aetzkalk eindunstet. Das Salz krystallisirt dabei in gelblichen, wohlausgebildeten, derben Formen heraus, deren analytische Bestimmung die oben angeführte Zusammensetzung des Salzes mit einem Molekül Salzsäure constatiren liess.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	16,51	16,14 %.

Das eigentliche neutrale Salz mit zwei Molekülen Salzsäure zu erhalten, ist — wie das übrigens auch schon für mehrere analoge Fälle bekannt ist — uns auch in diesem Falle nicht gelungen. — Erwähnenswerth ist ausserdem noch, dass dieses Salz beim Zusammenkommen mit Wasser oder Alkohol sofort Dissociation, unter Abscheidung der freien Base im ersteren Falle, erleidet, sodass in dieser Beziehung das ana-Chlorchinolin durch den Eintritt des Amidoresstes in die o-Stellung jedenfalls in seinen basischen Eigenschaften, soweit sie sich durch die Beständigkeit der Salze zu erkennen geben, verloren hat. Die trocknen Krystalle des salzsauren Salzes schmelzen bei 115°—116°.

Das Platindoppelsalz: $(C_9H_5(NH_2)^2\overset{5}{C}lN.HCl)_2.PtCl_4$, scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zu der Auflösung der Base in alkoholischer Salzsäure in Form schöner, glänzender, orangegelber Nadeln aus, welche unter Zersetzung bei 160° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	25,37	25,57 %.

Die Darstellung der vorstehend beschriebenen Amido-
 verbindung war besonders insofern von Wichtigkeit und
 Interesse, als von ihr aus durch Einführung von Chlor an die
 Stelle des Amidorestes die Ortsbestimmung für die in das
 ana-Chlorchinolin eingetretene Nitrogruppe am bequemsten
 und einfachsten zu erwarten war. — In der That verlaufen
 die zur Erreichung dieses Zieles erforderlichen Reactionen,
 die Diazotirung des Aminrestes und die Umsetzung des er-
 haltenen Diazochlorids mit Kupferchlorür, nach den üblichen
 Vorschriften durchaus normal und glatt; und wenn man nach
 Beendigung der Stickstoffentwicklung die aus der Sand-
 meyer'schen Umlagerung hervorgegangene Reactionsflüssig-
 keit mit Alkali übersättigt hat und sodann der Destillation
 mit Wasserdampf unterwirft, so erhält man das entstandene
 Dichlorchinolin als leicht übergehendes Produkt bereits
 so rein, dass nach einmaligem Umkrystallisiren die langen,
 farblosen, seideglänzenden Nadeln alle Eigenschaften des
 o-ana-Dichlorchinolins¹⁾ auf das Zweifelloseste er-
 kennen lassen. Den Schmelzpunkt fanden wir in voller Ueber-
 einstimmung mit dem des von uns synthetisch auch aus dem
 (2.5) Dichloranilin dargestellten Präparates zu 93,5°.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	35,82	36,07 %.

Wir haben ausserdem aus diesem Dichlorchinolin zur
 weiteren Definition auch noch das

Platindoppelsalz: $(C_9H_5\overset{2}{Cl}\overset{5}{Cl}N.HCl)_2.PtCl_4$ dargestellt.
 — Dasselbe bildet durchsichtige, orangegelbe, glänzende Kry-
 stallnadeln, die aus nicht zu verdünnter Salzsäure, besser aus
 alkoholischer Salzsäure unverändert umkrystallisirt werden
 können, dagegen beim Zusammenkommen mit Wasser sofort
 Dissociation erleiden. Sie schmelzen bei 244° unter Zer-
 setzung. — Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,14	24,43 %.

¹⁾ Vergl. Claus u. Schöller, dies. Journ. [2] 48, 147. — Somit
 wäre für dieses o-ana-Dichlorchinolin durch Aufbau nach allen
 drei möglichen Methoden: nämlich aus dem o-Chlorchinolin, wie
 aus dem ana-Chlorchinolin je durch Einführung des zweiten
 Chloratoms und aus dem Amido-p-dichlorbenzol durch directe
 Synthese der Stellungsnachweis in vollkommenster Weise geliefert.

Wie oben bereits hervorgehoben, haben wir beim Nitriren des bei 81° schmelzenden ana-Chlorchinolins — einerlei in welcher Weise der Nitrirungsprocess¹⁾ zur Ausführung gebracht wurde — neben diesem o-Nitroderivat immer, freilich nur in sehr geringer Menge noch ein zweites Nitrirungsprodukt erhalten. Wenn wir uns nun auch vorher durch besondere Versuche, sowohl Zerlegen der freien Base selbst durch fractionirtes Auffangen beim Uebertreiben mit Wasserdampf in mehrere Fractionen, wie auch fractionirtes Fälln, resp. Krystallisiren des Platindoppelsalzes und vergleichendes Untersuchen aller der einzelnen verschiedenen Fractionen, von der Einheitlichkeit und Reinheit unseres Ausgangsmaterials überzeugt hatten, — so schien es uns doch wünschenswerth, auch noch positiv und direct nachzuweisen, dass auch dieses zweite Nitroprodukt wirklich ein Abkömmling des ana-Chlorchinolins ist und nicht am Ende doch dem Vorhandensein einer geringen Menge einer nicht einfach aus dem ana-Chlorchinolin zu entfernenden Beimengung seine Entstehung verdanken möchte. Da, wie gesagt, auch die aus allen den verschiedenen Versuchen gesammelte Menge des zweiten, nicht durch Wasser aus der sauren Lösung fällbaren Nitroproductes noch nicht 1 Grm. betrug, so konnte an eine eingehende Untersuchung, directe Ortsbestimmung u. s. w. dieses Präparates selbst nicht gedacht werden und wir haben uns daher, um den angegebenen Zweck zu erreichen, derart geholfen, dass wir aus dem reinen, bei 184° schmelzenden o-Nitro-ana-chlorchinolin durch Eliminiren der Nitrogruppe, d. h. durch Austausch derselben gegen Wasserstoff (auf dem gewöhnlichen Weg über die Amido- und die Diazo-Verbindung) zunächst das ana-Chlorchinolin regenerirt und dieses, nun offenbar einer etwaigen Verunreinigung entledigte Präparat von Neuem der Untersuchung, speciell der Nitrirung unterworfen haben. — Dazu sei zunächst bemerkt, dass diese Entnitrirung im Ganzen ohne Schwierigkeit glatt und mit zufriedenstellendem Erfolg nach den gewöhnlichen Vorschriften auszuführen ist. Das auf diese Weise regenerirte Chlorchinolin besitzt alle die oben angeführten

¹⁾ Vergl. K. Junghanns, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1890. S. 29.

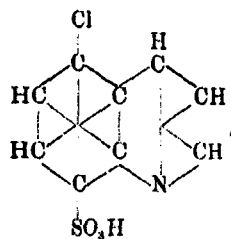
Eigenschaften des ana-Chlorchinolins genau ohne den geringsten Unterschied. Es schmilzt bei 31° , siedet bei 268° und liefert beim Nitriren in vorzüglicher, nahezu quantitativer Ausbeute das nämliche, auf Zusatz von Wasser aus der sauren Lösung ausfallende o-Nitro-ana-chlorchinolin, welches durch den Schmelzp. 184° scharf charakterisirt ist. Aus der von diesem Produkt abfiltrirten Mutterlauge, aus der durch weiteren Zusatz von Eiswasser nichts mehr ausgeschieden werden kann, entstand jedoch durch Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction auch diesmal wieder unverkennbar eine Fällung, die allerdings so ausserordentlich gering war, dass sie beim Versuch ihrer Isolirung, resp. Reinigung geradezu verschwand.

Das zweite Nitrirungsprodukt, wir bezeichnen es vor der Hand mit II, das also erst beim Uebersättigen der sauren Lösungen mit Alkali als schwach gelblicher, flockiger Niederschlag ausfällt, wird durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser und alsdann durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt. Man erhält es so in Form dünner, fast farbloser Nadeln, die bei 128° schmelzen und auch nach weiterem Umkrystallisiren, resp. nach dem Sublimiren diesen Schmelzpunkt nicht ändern. Sie scheinen in heissem Wasser viel löslicher, als die Krystalle des o-Nitro-ana-chinolins und lösen sich auch etwa in der 60–70fachen Menge Wasser von mittlerer Temperatur. — Wir haben bisher nur eine Chlorbestimmung ausgeführt mit folgendem Erfolg:

	Berechnet für $C_9H_7(NO_2)Cl$:	Gefunden:
Cl	17,02	16,72 %.

Mit Jodmethyl vereinigt sich dieses Nitroderivat nicht, wenigstens nicht beim Erhitzen auf 150° . — Mit Platinchlorid bildet es ein schön krystallisirendes, orangegelbes Doppelsalz; doch haben wir auch in dieser Hinsicht von weiteren Untersuchungen abgesehen, um die wenigen Cntgrm. unseres Präparates für spätere, sich etwa darbietende Vergleichen aufbewahren zu können.

ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäure:



Die Sulfonirung des ana-Chlorchinolins erfolgt im Allgemeinen nur recht schwer, und eine 40% Anhydrid enthaltende rauchende Schwefelsäure z. B. sulfonirt bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht, beim Erhitzen auf 100° nur höchst langsam und unvollkommen. Erst beim Erhitzen auf 150°—180° erfolgt die Sulfonirung quantitativ; und als beste Vorschrift können wir es nach unseren Erfahrungen empfehlen, 1 Thl. ana-Chlorchinolin mit dem fünffachen Gewicht 30% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure 10 Stunden lang im Oelbad auf 150° zu erhitzen. Trägt man nach dem Erkalten die Reaktionsflüssigkeit in das 8—10fache Volumen kaltes Wasser ein, so scheidet sich alsbald in guter Ausbeute die gebildete Sulfonsäure in Form perlmutterglänzender, meist gelbgefärbter Krystallplättchen aus. Aus der Mutterlauge werden durch Neutralisiren mit Baryt in Form eines ziemlich leicht löslichen Baryumsalzes nur noch geringe Mengen einer Sulfonsäure gewonnen, die von Hrn. Junghanns anfangs für eine zweite Sulfonsäure gehalten worden ist, die sich aber bei der genaueren Untersuchung zweifellos als dieselbe Säure, wie die zuerst herauskrystallisirte, ergeben hat; sodass beim Sulfoniren des ana-Chlorchinolins in der That nur das eine Produkt entsteht, welches, wie im Folgenden gezeigt werden wird, als die ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäure definiert ist.

Diese Säure wird nach dem Reinigen durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen, glänzenden, plattenförmigen Krystallen, oft sehr schön ausgebildeten rhombischen Tafeln, erhalten. Dieselben enthalten kein Krystallwasser und erleiden beim Erhitzen erst gegen 350° Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen. In absolutem Alkohol und Aether sind sie unlöslich, in kaltem Wasser lösen

264 Claus u. Junghanns: ana-Chlorchinolin.

sie sich nur sehr wenig und sind auch in heissem Wasser nicht gerade sehr leicht löslich. — Chlor- und Schwefelbestimmung ergaben:

	Berechnet:	Gefunden:
S	13,14	13,50 % — 13,22 %
Cl	14,57	14,44 % .

Um in dieser Chlorchinolinsulfonsäure durch Ueberführen derselben in die entsprechende Hydrochinolinsulfonsäure die Ortsbestimmung für die Sulfongruppe auszuführen, werden 5 Grm. der Säure in 60—70 Grm. rauchender Salzsäure aufgelöst und diese Lösung unter wiederholt erneutem Zusatz von granulirtem Zinn einen Tag lang auf dem Wasserbad so erhitzt, dass eine ununterbrochene Entwicklung von Wasserstoff stattfindet. Nach beendigter Reaction wird das Zinn am besten durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt und das Filtrat vom Schwefelzinn zur Trockne gebracht. Krystallisirt man den Rückstand aus Wasser um, so erhält man zunächst eine rothe Krystallmasse, aus der man am bequemsten durch Reinigen über das Ammoniaksalz die farblose Säure in Form perlmutterglänzender Schüppchen erhalten kann. Betrachtet man die Zerlegung des Ammoniaksalzes durch verdünnte Salzsäure unter dem Mikroskop, so nimmt man deutlich die Bildung der langen, feinen, sich zu Büscheln vereinigenden Fäden wahr, die Günther¹⁾ als charakteristisch für die Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure beschrieben hat, — und auch der bei 240° etwa liegende Zersetzungspunkt der gereinigten Hydrosäure lässt keinen Zweifel, dass man es in ihr in der That mit der o-Sulfonverbindung zu thun hat.

Von den Salzen der ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäure seien vorläufig kurz die folgenden erwähnt.

Das Kaliumsalz: $C_9H_8ClN \cdot SO_3^2K + H_2O$, krystallisirt in hervorragend schönen glasglänzenden, dicken Prismen und Säulen, die ihr Krystallwasser bei 110°—120°, ohne zu zerfallen, verlieren.

	Berechnet:	Gefunden:
H ₂ O	6,02	6,2 %
K	13,85	13,79 „ .

¹⁾ Siehe die spätere Mittheilung über diesen Gegenstand.

Das Natriumsalz ist in Wasser weit leichter löslich, als das Kaliumsalz und krystallisirt erst aus der fast eingedampften Lösung, indem es eine aus ganz kleinen, feinen Nadelchen gebildete, lockere, schneeähnliche, äusserlich wie verwittert erscheinende Masse hinterlässt.

	Berechnet für $C_9H_5ClN \cdot SO_3Na$:	Gefunden:
Na	8,67	5,55 %.

Das Calciumsalz und das Baryumsalz sind gleichfalls sehr leicht in Wasser löslich und krystallisiren erst aus den fast zur Trockne eingedampften Lösungen in feinen, kleinen, farblosen Nadelchen, die sich zu einem Filz zusammenpressen. — Für das bei 110° getrocknete Calciumsalz ergab die Analyse:

	Berechnet für $[C_9H_5ClN \cdot SO_3]_2Ca$:	Gefunden:
Ca	7,58	7,97 %.

Auch das Ammoniumsalz ist in Wasser leicht löslich und hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung der Säure in Ammoniak als eine farblose, aus kleinen Nadelchen bestehende, lockere Krystallmasse. Wird die Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber umgesetzt, so erhält man das

Silbersalz: $C_9H_5ClN \cdot SO_3Ag$, aus concentrirten Lösungen als schweren, krystallinischen, farblosen Niederschlag, der allmählich einen röthlichen Teint annimmt. Hat man verdünnte Lösungen zur Umsetzung gewählt und diese in der Wärme ausgeführt, so erhält man direct gar keine Ausscheidung, allmählich aber krystallisirt in prachtvollen, sechseckigen Blättchen und glänzenden Prismen das Silbersalz heraus. Dasselbe ist in Wasser, auch in heissem, nur sehr schwer löslich, löst sich dagegen sehr leicht auf Zusatz von etwas Ammoniak. Aus dieser Lösung erhält man unter Umständen beim raschen Krystallisiren zuerst lange, dünne Nadeln, die dann nach einiger Zeit auf einmal, namentlich in Folge von schüttelnder Bewegung zerfallen und nun in die andere Krystallform von Schüppchen und Blättchen übergehen.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,8	30,9 %.

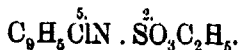
ana-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid: $C_9H_6\overset{5}{Cl}N\overset{2}{.SO_2}Cl$.
Entsteht beim Erhitzen der scharf getrockneten Alkalisalze mit Phosphorpentachlorid auf 110°. Das Chlorid krystallisirt aus Aether oder Chloroform in kleinen, kaum gelblich gefärbten Schüppchen, die sich zu einer lockern Masse zusammenlagern. Ihr Schmelzpunkt ist 146°.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl,	27,09	26,98 %.

ana-Chlorchinolin-o-sulfamid: $C_9H_6\overset{5}{Cl}N\overset{2}{.SO_2}NH_2$.
Wird aus dem Sulfonchlorid durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in dessen ätherische Lösung erhalten. Das Amid krystallisirt aus Aether, Chloroform oder auch aus Alkohol in Form gelblich gefärbter, dünner Blättchen, die bei 178° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	14,64	14,51 %.

ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäureester:



Entsteht durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl, wozu Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 145° nöthig ist; krystallisirt aus ätherischer Lösung in farblosen, krystallglänzenden Säulen und Prismen, die bei 85° schmelzen. — Sie sind in Wasser unlöslich, werden aber beim Kochen mit Wasser unter Regenerirung der Säure und unter Bildung von Alkohol zersetzt.

	Berechnet:	Gefunden:
S	11,78	11,71 %
Cl	13,07	12,99 „.

CXXXIII. o-Nitro-ana-Bromchinolin.

Richtigstellung;

von

Ad. Claus und G. N. Vis.

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand hatten wir für dasjenige Nitroprodukt des ana-Bromchinolins, welches bei der Nitrirung mittelst Salpeter-Schwefelsäure in vorwiegender Menge entsteht und bei 146° schmilzt, die Orthostellung der Nitrogruppe auf Grund der ausserordentlich schwachen basischen Eigenschaften als „unverkennbar“ bezeichnet. Später²⁾, als wir durch Ueberführung dieses Nitro-ana-bromchinolins in das ihm correspondirende Dibromchinolin die Ortsbestimmung ausführten, sahen wir uns genöthigt, diese Ansicht aufzugeben, denn wir fanden für dieses Dibromchinolin den Schmelzpunkt zu 124° — und da damals³⁾ dieser Schmelzpunkt 124° dem p-ana-Dibromchinolin zugeschrieben wurde, während der Schmelzpunkt des o-ana-Dibromchinolins zu 127°–128° festgestellt ist, so haben wir in der zweiten Publication, freilich nicht ohne zugleich unserer Verwunderung Ausdruck zu geben, das erwähnte Nitroprodukt als p-Nitro-ana-bromchinolin und das aus ihm durch Reduction erhaltene Amidoderivat als p-Amido-ana-bromchinolin bezeichnet. — Wenn man bedenkt, dass man nach unsren heutigen, auf dem Gebiete der Chinolinverbindungen gerade in dieser Richtung vielfach gesammelten Erfahrungen es überhaupt nicht als gerechtfertigt ansehen kann, aus derartigen geringen Differenzen im Schmelzpunkt ohne Weiteres die Nichtidentität zweier gleichzusammengesetzter Präparate, die aber aus verschiedenen Muttersubstanzen und auf verschiedenen Wegen dargestellt worden sind, ableiten zu wollen, so werden die Resultate, welche die in der vorhergehenden Arbeit⁴⁾ beschriebenen Untersuchungen für die Nitrirung des ana-Chlorchinolins festgestellt haben, schon allein genügen, um die Schlussfolgerung betreffs der p-Stellung der Nitrogruppe in dem besprochenen Nitro-ana-bromchinolin wieder mehr als zweifelhaft erscheinen zu lassen. Es kommt aber noch hinzu, dass,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 392. ²⁾ Das 40, 385. ³⁾ Das. S. 381. ⁴⁾ Das. 48, 256.

wie mittlerweile durch neuere Untersuchungen¹⁾ ausser allen Zweifel gesetzt ist, 124° gar nicht der Schmelzpunkt des p-ana-Dibromchinolins ist, sondern dass diese Verbindung im reinen Zustand bei 185° schmilzt. Der von uns gefundene Schmelzpunkt 124° giebt also nach unseren heutigen Kenntnissen gar keine Veranlassung mehr, auf die p-ana-Dichlorverbindung zu schliessen, sondern weist vielmehr direct auf o-ana-Dichlorchinolin hin.

Da uns von der früheren Untersuchung her noch eine dazu ausreichende Menge des Präparates zu Gebote stand, so haben wir zunächst die Schmelzpunktsbeziehungen desselben noch einmal einer sorgfältigen Prüfung unterzogen. — Dabei hat sich Folgendes herausgestellt. Unser Präparat besteht aus fast farblosen, kaum gelblich gefärbten, glänzenden Nadeln und schmilzt genau wie angegeben ziemlich scharf bei 124°. An diesem Schmelzpunkt wird auch durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether nichts geändert. Wenn man aber die Substanz vorsichtig und ganz langsam zur Sublimation bringt, dann erhält man kleine, durchaus farblose, glänzende Nadelchen, die auf einem dichteren, fest an den Wandungen anhaftenden verfilzten Sublimat aufsitzen. Nimmt man nun von dem zusammengekratzten Sublimat den Schmelzpunkt, so zeigt sich, dass an einzelnen Stellen gegen 122°—123° spurenweise Erweichung eintritt, dass aber die Hauptmasse, vor Allem die klaren Krystallnadeln, ziemlich genau bei 127°—128° schmilzt.

Wie schon früher²⁾ erwähnt, war gerade zu der Zeit, als unsere Untersuchung über das ana-Bromchinolin ausgeführt wurde, in meinem Institut von Zuschlag aus dem ana-Nitroderivat des p-Bromchinolins durch Austausch des Nitrorestes gegen Brom das p-ana-Dibromchinolin erhalten und der Schmelzpunkt desselben in Uebereinstimmung mit der kurz zuvor veröffentlichten Angabe Geisler's³⁾ zu 124° gefunden worden. — Beide Präparate, sowohl das von Geisler synthetisch aus (3-4)Dibromanilin dargestellte, wie auch das Originalpräparat Zuschlag's aus p-Bromchinolin befinden sich in meinem Besitz, und ihre neuerdings wieder aufgenommene Untersuchung hat zu folgender Aufklärung geführt. Das Präparat von Geisler besteht aus glänzenden, farblosen,

¹⁾ Siehe die später folgenden Arbeiten von Claus und Lodholz und Claus und Hirschbrunn.

²⁾ Dies. Journ. [2] 40, 464.

³⁾ Das. S. 381.

ganz einheitlich erscheinenden Krystallnadeln, die weder durch Umkrystallisiren noch durch Sublimiren ihren Schmelzpunkt wesentlich ändern. Offenbar ist es durch geringe Mengen des isomeren m-p-Dibromchinolin verunreinigt, von denen es nach den Untersuchungen von Lodholz und von Hirschbrunn¹⁾ nur durch geeignetes Behandeln mit Wasserdampf so befreit werden kann, dass es den richtigen Schmelzpunkt von 135° erhält. — Das Präparat von Zuschlag dagegen enthält Spuren einer leichter zu entfernenden Verunreinigung und führt schon durch einmalige sorgsame Sublimation zu farblosen, glänzenden Nadeln, welche sofort den richtigen Schmelzpunkt des p-ana-Dibromchinolins, nämlich 134°—135° erkennen lassen.

Diesem Sachverhalt gegenüber ist also zweifellos unsere frühere Angabe in diesem Journal 40, 385ff. dahin zu berichtigen, dass es

S. 385 und 386 immer — anstatt: p-Nitro- und p-Amido-ana-Bromchinolin —

„o-Nitro-ana-Bromchinolin und o-Amido-ana-Bromchinolin“,

S. 387 — anstatt: p-ana-Dibromchinolin mit dem Schmelzp. 124° —

„o-ana-Dibromchinolin mit dem Schmelzpunkt 127°—128°“

heissen muss.

Weitere Unterschiede zwischen o-ana-Dibrom- und p-ana-Dibrom-Chinolin, ausser dem Schmelzpunkt und der Art der Entstehung, sind nicht so einfach und nicht leicht festzustellen, denn die Nitroderivate, welche aus diesen beiden isomeren Dibromchinolinen allerdings leicht und glatt erhalten werden, haben bemerkenswerther Weise nahezu den gleichen Schmelzpunkt. Das o-Nitro-p-ana-Dibromchinolin nämlich schmilzt nach der Angabe von Lodholz²⁾ bei 152°, während für das p-Nitro-o-ana-Dibromchinolin von Wolf³⁾ der Schmelzpunkt zu 151° bestimmt worden ist. — Und aus beiden Nitroverbindungen entsteht durch Austausch des Nitrorestes gegen Brom das gleiche o-p-ana-Tribromchinolin mit dem Schmelzp. 159°.

¹⁾ Siehe die später folgenden Arbeiten von Claus und Lodholz und von Claus und Hirschbrunn.

²⁾ Freiburger Dissert. 1891. } Siehe übrigens die später folgenden
³⁾ Freiburger Dissert. 1892. } Aufsätze.

CXXXIV. meta-Chlorchinolin;

von

Ad. Claus und Rud. Kayser.¹⁾

Wie bei der Darstellung des ana-Chlorchinolins ausführlich²⁾ beschrieben ist, erhält man aus den Mutterlängen, welche nach der Abscheidung des Bichromates dieser Base hinterbleiben, durch gehöriges Concentriren eine weitere Krystallisation eines bedeutend leichter löslichen Bichromates, dessen Schmelzpunkt in der Regel ziemlich constant zwischen 109° und 111° gefunden wird. Scheidet man aus diesem Salz durch Alkali die Base ab und unterwirft dieselbe nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf und nach dem Trocknen der fractionirten Destillation, so erhält man ein ziemlich constant bei 256°–257° siedendes hellgelbes oder auch farbloses Oel, das beim Abkühlen auf –5° noch nicht erstarrt und in diesen Erscheinungen, die mit den bisher für das m-Chlorchinolin angegebenen Eigenschaften im Allgemeinen übereinstimmen, schon den Eindruck eines einheitlichen chemischen Individuums machen kann. Unterwirft man es aber nochmals der Destillation für sich, sowie wiederholtem Uebertreiben mit Wasserdampf und fängt namentlich bei dem letzten Vorgang einzelne getrennte Portionen auf, so erhält man Fractionen, aus denen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit Krystalle ausscheiden, die nach dem Abpressen zunächst bei 36° schmelzen und nun durch weiteres Reinigen aus Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht in farblose Krystalle vom constanten Schmelzpt. 45° übergeführt werden.

Diese Krystalle, welche bei 256° sieden, also unverändert denselben Siedepunkt, wie das Oel, aus dem sie entstanden sind, noch haben, repräsentiren das reine m-Chlorchinolin und offenbar ist der ölförmige Zustand, in welchem die Verbindung bisher nur erhalten war und in dem sie wohl beim directen Ausscheiden aus dem bei 109°–111° schmelzenden

¹⁾ Rudolf Kayser, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1891.

²⁾ Siehe den vorhergehenden Aufsatz, dies. Journ. 48. 254.

Bichromat zunächst immer erhalten wird, durch eine Verunreinigung bedingt, welche beim öfteren Umdestilliren allmählich zerstört wird, oder sonstwie sich verliert. Denn an den einmal reinen, bei 45° schmelzenden Krystallen haben wir nicht bemerken können, dass sie irgendwie Neigung zeigten, wieder in örlartige Form überzugehen. Beim Uebertreiben mit Wasserdampf scheiden sich diese festen Präparate bei guter Kühlung bereits im Kühler durchaus als Krystalle aus. — Wir haben dann weiter gefunden, dass sich aus dem rohen Oel sehr einfach über das oxalsaure Salz die reine Verbindung gewinnen lässt. Es ist dieses Salz des m-Chlorchinolins nämlich in Alkohol sehr wenig löslich, und wenn man eine Auflösung der rohen Base in Alkohol mit einer zur völligen Neutralisation nicht genügenden Menge von Oxalsäure versetzt, so scheidet sich in kurzer Zeit in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln ein Salz aus, das, wenn man die Verhältnisse einigermassen getroffen hat, das reine m-Chlorchinolin-Oxalat mit dem Schmelzp. 145° ist, aus dem man durch Zerlegen mit Alkali die reine Base direct erhält.

Uebrigens lässt sich das gleiche Ziel auch durch wiederholtes Umkrystallisiren des chromsauren Salzes erreichen. Das reine Bichromat hat, wie wir durch Darstellung desselben aus der reinen Base nachgewiesen haben, nämlich den Schmelzp. 121°, und wenn man das bei 109° schmelzende Bichromat so lange umkrystallisirt, bis dieser Schmelzpunkt erreicht ist, so erhält man auch aus diesen Krystallen sofort die feste, krystallisirende Base. — Die Analyse der bei 45° schmelzenden Krystalle ergab folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,25	65,89%
H	3,68	3,75 „

Als positiver Nachweis, dass diese bei 45° schmelzende Base wirklich das in der Metastellung gechlorte Chinolin darstellt, liegt keine weitere Thatsache vor, als die eine, dass Claus und Massau¹⁾ aus dem von ihnen dargestellten und wohl zweifellos als die Metaverbindung fest-

¹⁾ Siehe dies. Journ. [2] 48, 175.

gestellten m-Nitrochinolin durch Austausch des Nitrorestes gegen Chlor (über die Amido- und Diazo-Verbindung) das gleiche Chlorchinolin vom Schmelzp. 44° erhalten haben. Indirect freilich ist der Beweis für die Metastellung des Chloratoms in diesem bei 45° schmelzenden Präparat nicht weniger sicher dadurch erbracht, dass für das andere, aus der Skraupirung des m-Chloranilins hervorgehende, bei 31° schmelzende Chlorchinolin durch seine Darstellung aus ana-Nitrochinolin, die in grösserem Maassstab ausgeführt werden kann und mehrmals ausgeführt worden ist, die ana-Stellung des Chloratoms ausser allen Zweifel gestellt ist.

Allerdings ist von Freydl¹⁾, der im Jahre 1887 aus dem nach der Vorschrift von Claus und Kramer²⁾ erhaltenen ana-Nitrochinolin (Schmelzp. 72°), resp. ana-Amidochinolin (Schmelzp. 112°) zum ersten Mal das bei 31° — 32° schmelzende ana-Chlorchinolin dargestellt hat, für das Bichromat dieser Base der Schmelzp. 120° und für das Nitroderivat derselben der Schmelzp. 140° — d. h. die Schmelzpunkte, welche wir für die entsprechenden Derivate des bei 45° schmelzenden m-Chlorchinolins festgestellt haben, — angegeben worden. Allein, wie ich mich durch eine in Gemeinschaft mit Dr. Caroselli eigens zu diesem Zweck ausgeführte Untersuchung auf das Bestimmteste überzeugt habe, ohne Zweifel muss Freydl für seine damaligen Angaben eine Verwechslung der beiden Basen, die er ja zugleich unter den Händen hatte, untergelaufen sein. Das dem bei 72° schmelzenden ana-Nitrochinolin correspondirende und aus ihm dargestellte ana-Chlorchinolin vom Schmelzp. 31° liefert das Bichromat, dessen Schmelzpunkt, resp. Zersetzungspunkt, wie oben³⁾ angegeben, bei 178° liegt, und das Nitroprodukt, welches bei 184° schmilzt und in der vorstehenden Untersuchung von Claus und Junghanns als o-Nitro-ana-chlorchinolin definirt worden ist. —

Freydl hat jedenfalls zum ersten Mal nahezu reines

¹⁾ Wien. Mon. 8, 588.

²⁾ Ber. 18, 1244 ff.

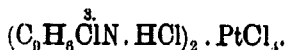
³⁾ Siehe die vorhergehende Abhandlung: Ueber ana-Chlorchinolin, S. 254.

meta-Chlorchinolin (vielleicht zufällig auch bei 32° schmelzend), wenigstens das Bichromat und das Nitroprodukt desselben in Händen gehabt, denn er giebt für diese beiden Verbindungen die richtigen Schmelzpunkte (120°, resp. 140°) zum ersten Mal an.

Auffallen könnte bei diesen Ergebnissen, dass während der Schmelzpunkt des ana-Bromchinolins (52°) höher liegt, als der des m-Bromchinolins (34°), umgekehrt das m-Chlorchinolin (45°) nicht nur höher schmilzt als das ana-Chlorchinolin, sondern einen höheren Schmelzpunkt hat als die ihm entsprechende Bromverbindung, das m-Bromchinolin. Allein einerseits schmilzt ja auch die meta-Nitroverbindung des Chinolins (132°) bedeutend höher, wie das ana-Nitrochinolin (72°), andererseits macht sich aber auch noch bei anderen metaständig halogenisirten Chinolinderivaten die Erscheinung bemerkbar, dass die meta-Chlorderivate einen höheren Schmelzpunkt, wie die entsprechenden meta-Bromverbindungen, haben.

In Betreff der besonderen Versuche, die speciell ausgeführt sind, um die Einheitlichkeit der bei 45° schmelzenden Base zu beweisen, verweise ich auf die Dissertation Kayser's.¹⁾ — Von Derivaten seien einstweilen die folgenden angeführt:

Chloroplatinat des m-Chlorchinolins:



Zu einer Auflösung der Base in alkoholisch-wässriger Salzsäure wird in der Hitze Platinchloridlösung in genügender Menge zugesetzt. Beim Erkalten fällt das Doppelsalz in gelben, glänzenden Krystallnadelchen, die beim Erhitzen sich dunkler roth färben und bei 255° schmelzen.

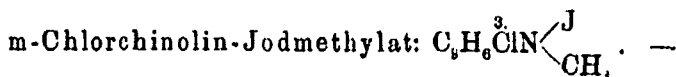
	Berechnet:	Gefunden:
Pt	26,4	26,57 %.

Silbernitrat-Doppelsalz: $(C_9H_8\overset{3}{Cl}N)_2.AgNO_3.$ — Diese Verbindung erhält man durch Zusammengiessen der erwärmten alkoholischen Lösung von 1 Gewichtstheil der freien Base mit der heissen, wässrigen Lösung von etwas mehr als

¹⁾ S. 15.

$\frac{1}{2}$ Gewichtstheil Silbernitrat. Beim Erkalten scheidet sich ein weisser, voluminöser, aus zarten Nadelchen gebildeter Niederschlag aus, der bei richtiger Concentration zu einem festen Brei erstarrt. Im feuchten Zustand ist die Verbindung ziemlich lichtempfindlich, sie löst sich in heissem Alkohol und in heissem Wasser und schmilzt im trocknen Zustand bei 120°.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	21,69	21,59 %.



Die Addition der beiden Componenten erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, quantitativ wird dieselbe erreicht durch 3—4stündiges Erhitzen auf Wasserbadtemperatur im geschlossenen Gefäss. Die Verbindung ist in heissem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in schönen, langen, glänzenden, gelben Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 172° liegt.

	Berechnet:	Gefunden:
J	41,47	41,8 %.

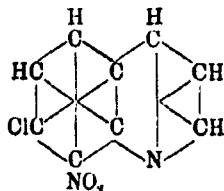


Durch Umsetzung mit Chlorsilber aus dem Jodmethylat in wässriger Lösung dargestellt, krystallisirt in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen, sich leicht gelblichroth färbenden Nadelchen, die nach dem Trocknen bei 122° schmelzen. — Diese Verbindung wurde hauptsächlich dargestellt, um aus ihr zu erhalten:

das Platindoppelsalz: $(C_9H_8ClN \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. — Man erhält auch dieses Chloroplatinat am besten aus heisser alkoholisch-salzsaurer Auflösung des Chlormethylates durch Zusatz von Platinchloridlösung. Es krystallisirt in derben, orangegelben Prismen und Säulen, die bei 246° unter Zersetzung schmelzen.

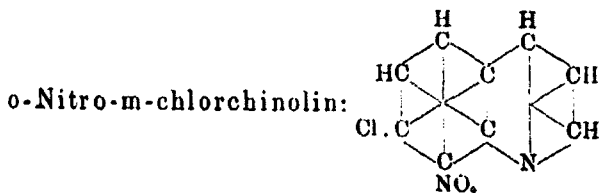
	Berechnet:	Gefunden:
Pt	25,43	25,1 %.

o-Nitro-m-chlorchinolin:



Für die Nitrirung des m-Chlorchinolins haben wir auf Grund der vielseitig an anderen Chinolinderivaten gemachten Erfahrungen zunächst ein Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 und Schwefelsäurehydrat in der Kälte zur Anwendung gebracht. In sechs Gewichtstheile dieses Gemisches wird in kleinen Portionen ein Gewichtstheil des Chlorchinolins unter stetem Umschütteln bei guter Abkühlung eingetragen. Nach Beendigung dieser Operation lässt man einige Stunden kalt stehen, entfernt sodann das Reactionsgefäss aus dem Eis, sodass die Masse allmählich die Zimmertemperatur annimmt, und erwärmt schliesslich noch so lange auf dem Wasserbad, bis eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit Wasser beim Uebersättigen mit Alkali den Geruch flüchtiger Chinolinverbindungen nicht mehr wahrnehmen lässt. — Giesst man die Reactionsmasse nach dem Erkalten in etwa das 4—5 fache Volum Eiswasser, so erfolgt sofort reichliche Ausscheidung eines gelblichweissen, flockigen Niederschlags. Durch Zusatz von mehr Wasser zu der von diesem Niederschlag abfiltrirten Lösung wird von Neuem eine weitere, der ersten nahezu gleichsehende, vielleicht etwas hellere, flockige Ausscheidung bewirkt und, wenn durch ferneren Wasserzusatz aus der sauren Flüssigkeit nichts mehr ausgefällt wird, dann entsteht endlich beim Abstumpfen derselben durch Zusatz von Alkali noch eine dritte, beinahe rein weisse, allerdings sehr geringe Ausscheidung. Alle drei Ausscheidungen bestehen, wie ihre nähere Untersuchung leicht festzustellen gestattet, aus der nämlichen Substanz und unter den beschriebenen Versuchsbedingungen erhält man in der That aus dem m-Chlorchinolin in nahezu quantitativer Ausbeute nur dieses eine Nitroderivat.

Weisen die bei der Nitrirung¹⁾ des m-Bromchinolins festgestellten Resultate schon mit ziemlicher Bestimmtheit durch Analogieschluss darauf hin, dass diese Nitroverbindung als das



anzusprechen ist, so stimmen damit nicht nur die Eigenschaften derselben, vor Allem die Unfähigkeit, ein Jodmethylat zu bilden, und die Unbeständigkeit der Salze, ihre Neigung zur Dissociation etc. überein, sondern auch die zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe ausgeführte Untersuchung hat einen vor der Hand freilich nur indirecten Beweis für die Orthostellung derselben geliefert.

Das o-Nitro-m-chlorchinolin bildet nach der Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol grosse, glasglänzende, gelbe Nadeln und Säulen, welche bei 138° schmelzen; beim Sublimiren bilden dieselben flache Nadeln und kleine Plättchen, die farblos sind. Dieselben haben den gleichen Schmelzp. 138° und geben beim Umkrystallisiren aus Alkohol wieder schöne, grosse, säulenförmige Krystalle von deutlich gelber Farbe. Diese Verhältnisse, die sehr an die beim Phenylakridin beobachteten Erscheinungen erinnern, werden krystallographisch eben noch näher untersucht. — In Wasser ist die Verbindung nur spurenweise löslich, ebenso nur sehr wenig in verdünnten Säuren, leicht dagegen löst sie sich in Alkohol, Aether, Chloroform etc. und in concentrirten Säuren.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	17,02	17,3 %
N	13,4	13,6 „

Durch den Eintritt der Nitrogruppe sind die basischen Eigenschaften des m-Chlorchinolins in charakteristischer Weise geschwächt, sodass auch nach stundenlangem Erhitzen

¹⁾ Claus u. Vis, dies. Journ. [2] 40, 382.

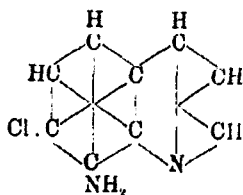
der Componenten im Rohr auf 150° keine Spur einer additiven Verbindung gebildet ist; in gleicher Weise erleiden die nur aus der Lösung in überschüssiger concentrirter Säure zu erhaltenden Salze beim Zusammenkommen mit Wasser sofort Dissociation.

Das Platindoppelsalz: $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{ClN} \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$, erhält man in schönen, glänzenden, hellgelben Kryställchen, wenn der mit etwas Alkohol versetzten Auflösung der Base in concentrirter Salzsäure concentrirte Platinchloridlösung zugegeben wird. Das Salz muss mit concentrirter, am besten alkoholischer Salzsäure ausgewaschen und über Aetzkalk getrocknet werden. Bei der Berührung mit Wasser dissociirt es sofort. — Die trockne Substanz hat keinen Schmelzpunkt und zeigt beim Erhitzen erst bei 290° beginnende Zersetzung.

Berechnet:
Pt . . . 23,5

Gefunden:
23,3 %.

o-Amido-m-chlorchinolin:



Die Reduction der Nitroverbindung geht glatt vor sich, wenn man die Auflösung derselben (7 Grm.) in concentrirter Salzsäure unter fortwährendem Umschütteln in die Lösung eines reichlichen Ueberschusses Zinnchlorür (50 Grm.) in viel 20procent. Salzsäure (350 Grm.) einträgt und schliesslich auf dem Wasserbad gelinde erhitzt, bis vollständige klare Lösung erfolgt ist. — Beim Erkalten fällt dann zunächst in dichten, gelben Massen, später beim Stehen aus der davon getrennten Mutterlauge in schönen, orangeröthen, derben Krystallen ein Zindoppelsalz aus, das bei 173° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmilzt, und aus dem man leicht nach den gewöhnlichen Methoden das o-Amido-m-chlorchinolin abgetrennt erhalten kann. Uebrigens wird auch aus den immer noch intensiv gelb gefärbten salzsauren Mutterlauge der letzten Krystallisation beim Uebersättigen mit Kalilauge ein Niederschlag gewonnen, der noch bemerkenswerthe Mengen

der neuen Amidoverbindung enthält. Man vereinigt am besten alle die einzelnen Abscheidungen, die doch sämmtlich im Wesentlichen die gleiche Substanz repräsentiren, und unterwirft sie der Destillation mit Wasserdampf. Während das Nitro-m-chlorchinolin von Wasserdampf, wenn er nicht stark gespannt ist, nicht mit übergerissen wird, lässt sich das Amidoderivat — und auch dadurch charakterisirt sich dasselbe als eine Orthoamido-Verbindung — vollständig mit gewöhnlichem Wasserdampf übertreiben und man erhält es auf diese Weise als eine weiche, voluminöse Krystallmasse, die sich bei guter Kühlung schon im Kühlrohr ansetzt und daher leicht zur Verstopfung desselben Veranlassung geben kann.

Nach mehrfachen Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das o-Amido-m-chlorchinolin in farblosen, meist gelblich gefärbten, glasglänzenden, festen Krystallnadeln, die bei 114° schmelzen. Am Licht färben sie sich, namentlich so lange sie feucht sind, gern röthlichgelb; In Wasser sind sie nur sehr wenig löslich, werden dagegen von Alkohol, Aether, Chloroform etc. in reichlicher Menge leicht aufgenommen.

Diese Verbindung zeigt in interessanter Weise die auffallend schwach basischen Eigenschaften, welche, wie schon öfters hervorgehoben, allen o-Amidochinolinen eigen zu sein scheinen. In Salzsäure von mittlerer Concentration löst sie sich leicht mit rothgelber Farbe auf, schüttelt man diese Lösung aber mit Aether, so wird ihr bis zur Entfärbung die Base entzogen, die beim Eindunsten der ätherischen Lösung rein in Krystallen zurückbleibt. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Wasser, so wird sie natürlich heller gelb, bei einer bestimmten Verdünnung aber beginnt sie sich zu trüben, indem sich die Base gleichfalls unter Dissociation ausscheidet.

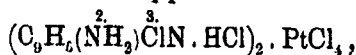
Dass das o-Amido-m-chlorchinolin als primäres Amin die Carbylamin-Reaction auch bei Anwendung sehr kleiner Proben in unverkennbarer Weise zur Wahrnehmung bringt, bedarf wohl kaum der besonderen Erwähnung.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	19,8	19,64 %.

Salzsaures Salz: $C_9H_5(NH_2)ClN.HCl$. — Lässt man die Auflösung der Base in überschüssiger, genügend concentrirter Salzsäure im Exsiccator eindunsten, so krystallisirt das Salz in kleinen Nadelchen aus, welche nach dem Trocknen ein zinnberrothes Pulver darstellen. — Der Schmelzpunkt dieses Salzes wurde zu 221° festgestellt und die Chlorbestimmung der in ihm vorhandenen Salzsäure führte zu der oben angegebenen Zusammensetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	16,5	16,14 %.

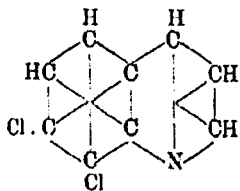
Das Platinchloriddoppelsalz:



krystallisirt in feinen, glänzenden, gelbrothen Nadelchen aus, wenn man der Lösung des Amidochlorchinolins in alkoholischer Salzsäure eine genügend concentrirte Platinchloridlösung zusetzt. Das Salz verträgt das Auswaschen mit Wasser nicht und schmilzt im trocknen Zustand bei 246° unter lebhafter, von Aufschäumen begleiteter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	25,3	24,9 %.

o-m-Dichlorchinolin:



Diese Verbindung haben wir bisher nur aus dem im Vorhergehenden beschriebenen Amidochlorchinolin durch Umtausch der Amidogruppe über die Diazverbindung gegen Chlor dargestellt. Die Ausführung der hierzu nöthigen Operationen verläuft nach den üblichen Vorschriften ohne jede Schwierigkeit in durchaus normaler Weise. Das nach beendigter Zersetzung des m-Chlorchinolin-o-diazochlorids aus der sauren Reactionsflüssigkeit durch Alkali ausgeschiedene rohe Dichlorchinolin bildet einen rothen, klumpigen Niederschlag, der zunächst mit Wasserdampf übergetrieben und dann am besten und vortheilhaftesten durch Sublimation gereinigt

wird. Im reinen Zustand bildet dieses Dichlorchinolin farblose, glänzende, zarte Nadeln, die bei $85,5^{\circ}$ schmelzen und in ihren Löslichkeitsbeziehungen, wie überhaupt in ihren Eigenschaften nichts Auffallendes, besonders Bemerkenswerthes zeigen. — Chlorbestimmung und Elementaranalyse führten zu folgendem Ergebniss:

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,54	54,72 %
H	2,53	2,27 „
Cl	35,83	35,60 „

Da von Herrn Kayser durch besondere Oxydationsversuche¹⁾ mit Kaliumpermanganat zunächst für das beschriebene Nitroderivat des m-Chlorchinolins festgestellt ist, dass sich in demselben der Nitrorest nicht an den Pyridinring gebunden befindet, — es entsteht bei der Oxydation glatt Pyridindicarbonsäure — so kann für das zweite Chloratom des aus ihm dargestellten, bei $85,5^{\circ}$ schmelzenden Dichlorchinolins von vornherein nur die o-, p- oder ana-Stellung in Betracht kommen. Von der p-Stellung ist wohl ohne Weiteres abzusehen, da die Erfahrung, dass in Chinolinabkömmlingen, in welchen die o- oder die ana-Stellung noch substituierbar ist, unter gewöhnlichen Nitrungsbedingungen die Substitution niemals in der p-Stellung stattfindet, eine sehr vielseitig gemachte und bisher ganz ausnahmslos bestätigte ist. Die ana-Stellung aber ist für das zweite Chloratom unseres bei $85,5^{\circ}$ schmelzenden Dichlorchinolins gleichfalls und zwar ganz zweifellos ausgeschlossen, da das m-ana-Dichlorchinolin schon vor mehr als drei Jahren von Dr. Ammelburg²⁾ synthetisch aus dem (3-5)Dichloranilin dargestellt und in Betreff seines Schmelzpunktes zu 117° definiert ist.

Es bleibt demnach für dieses, aus dem Nitro-m-chlorchinolin durch Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor dargestellte Dichlorchinolin nur die Definition als o-m-Dichlorverbindung übrig. Damit ist denn für das Nitro-

¹⁾ Vergl. R. Kayser, Dissertation. Freiburg i. B. 1891, S. 27.

²⁾ Alfred Ammelburg, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891, S. 8ff. Siehe auch einen der folgenden Aufsätze.

m-chlorchinolin selbst die o-Stellung des Nitrorestes festgestellt — und das ist in der That auch diejenige Stellung, welche von vornherein als die wahrscheinlichste, da im m-Chlorchinolin best orientirte, anzusprechen war, und welche auch mit allen speciellen und charakteristischen Eigenschaften nicht nur des beschriebenen Nitrochlorchinolins, sondern auch namentlich des aus ihm durch Reduction erhaltenen Amidoderivates im vollkommensten Einklang steht. Habe ich diesen Stellungsnachweis oben als einen vor der Hand nur indirecten bezeichnet, so ist das geschehen, weil bisher das o-m-Dichlorchinolin auf keine andere Weise weiter dargestellt ist, und weil namentlich die Identität des hier beschriebenen Präparates mit dem aus dem (2-3)-Dichloranilin bei der Skraup'schen Synthese entstehenden o-m-Dichlorchinolin¹⁾ noch nicht direct nachgewiesen werden konnte.

Von Derivaten des o-m-Dichlorchinolins haben wir zunächst dargestellt das

Platindoppelsalz: $(C_9H_5Cl^2ClN.HCl)_2.PtCl_4$. — Man erhält diese Verbindung, wenn man die Auflösung des Dichlorchinolins in möglichst wenig Salzsäure mit Platinchloridlösung versetzt und die klare Mischung allmählich verdunsten lässt, in glänzenden, derben säulen- und prismenförmigen Krystallen von bräunlichgelber Farbe. Sie lassen beim Erhitzen keinen scharfen Schmelzpunkt erkennen, sondern beginnen gegen 250° sich zu zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,2	24,4 %.

Auch die Fähigkeit, mit Jodmethyl sich additionell zu verbinden, haben wir für das o-m-Dichlorchinolin festgestellt;

¹⁾ Nicht ohne Interesse dürfte vielleicht die beiläufige Notiz sein, dass der Schmelzpunkt des von Schedler (siehe eine der folgenden Abhandlungen) aus dem ana-Nitroderivat des p-Chlorchinolins erhaltenen p-ana-Dichlorchinolins nahezu mit dem Schmelzpunkt des o-m-Dichlorchinolins zusammenfällt, nämlich zu 84°—85° gefunden wurde. — Auch die Untersuchung der synthetisch aus dem (3-4) Dichloranilin entstehenden zwei Dichlorchinoline ist gegenwärtig noch nicht abgeschlossen.

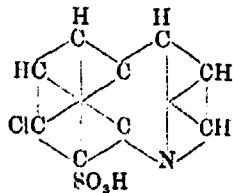
doch haben wir das Jodmethylat selbst, dessen Bildung nicht gerade sehr leicht erfolgt, noch nicht weiter untersucht.

Als die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen im Wesentlichen ihrem Abschluss nahe waren, wurde von Claus¹⁾ und Schedler für das p-Chlorchinolin die interessante Thatsache aufgefunden, dass diese Base, welche beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte, wie bei mittlerer Temperatur fast ausschliesslich in die ana-Nitroverbindung übergeführt wird, durch mehrtägiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 170°—180° nur das in o-Stellung nitrierte Derivat liefert. — In der Erwartung, dass sich das m-Chlorchinolin, für welches ja die Orientungsverhältnisse ähnlich, wie für das p-Chlorchinolin, liegen, — insofern von den zwei, durch den Chinolinstickstoff der Nitrierung zugänglich gemachten Stellen die eine durch das Chlor ebenfalls orientirt ist, die andere aber nicht, — der energischen Einwirkung von kochender Salpetersäure gegenüber auch ähnlich, wie das p-Chlorchinolin, verhalten und unter dieser Versuchsbedingung die Nitrierung an der vom Chloratom nicht begünstigten ana-Stellung gestatten möchte, haben wir den Versuch wenigstens im Kleinen auch mit dem m-Chlorchinolin ausgeführt. Und in der That wird nach dreitägigem Kochen mit rauchender Salpetersäure allerdings in verhältnissmässig recht geringer Ausbeute ein ganz anderes Nitroderivat, als das oben beschriebene o-Nitro-m-chlorchinolin, erhalten. Trägt man nämlich nach beendigter Reaction die Salpetersäure-Lösung in kaltes Wasser ein, so entsteht kaum eine geringe Trübung und erst durch Neutralisiren des Filtrates mit Alkalien wird ein voluminöser, flockiger, farbloser Niederschlag erhalten, der beim Reinigen zu einem neuen, bei 115° schmelzenden Nitrochlorchinolin führt, das seinen Eigenschaften nach wohl berechtigt, es als das ana-Nitroderivat des m-Chlorchinolins anzusprechen. Da jedoch in Folge des langen Kochens der Salpersäure-Lösung ein grosser Theil der Substanz durch Oxydation zerstört wird und, wie gesagt, die Ausbeuten sehr gering ausfallen, so reichte das uns

¹⁾ Siehe eine folgende Abhandlung.

noch zu Gebot stehende Material zu einer eingehenderen Untersuchung nicht aus. Ich behalte mir aber das weitere Studium dieser interessanten Verhältnisse und die Ausdehnung desselben auf die analogen Beziehungen des m-Bromchinolins für die nächste Zeit vor.

m-Chlorchinolin-o-sulfonsäure:



Zur Darstellung dieser Verbindung trägt man einen Gewichtstheil m-Chinolins, am besten in Form des trocknen, schwefelsauren Salzes, vorsichtig in sechs Gewichtstheile einer kalt gehaltenen rauchenden Schwefelsäure von etwa 80% Anhydridgehalt ein und erwärmt die erhaltene Lösung im Oelbad etwa 10 Stunden lang auf 150°. — Trägt man die Reaktionsmasse nach dem Erkalten in die 15—20fache Menge Wasser ein, so ist nach einiger Zeit die Säure in nahezu quantitativer Ausbeute in Form farbloser, zum Theil wohlausgebildeter, concentrischer Nadelgruppen ausgeschieden. — In Aether, Benzol etc. ganz, in Alkohol nahezu unlöslich, ist die Säure in kaltem Wasser auch nur sehr wenig löslich; von heissem Wasser wird sie leichter, doch immerhin nicht sehr reichlich aufgenommen, so dass man, um eine grössere Menge umzukrystallisiren und zu reinigen, am besten das leicht lösliche Ammoniumsalz herstellt und dessen concentrirte heisse Lösung mit Salzsäure übersättigt. Man erhält so die reine Säure in Form zarter, farbloser Nadeln, die wasserfrei sind und beim Erhitzen erst gegen 350° Zersetzung erleiden, ohne vorher zu schmelzen.

Berechnet:
S 13,21

Gefunden:
13,5 %.

Von den Derivaten der m-Chlorchinolin-o-sulfonsäure seien vorläufig die folgenden erwähnt:

Das Ammoniumsalz: $C_9H_5ClN \cdot SO_3NH_4$, krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Säulen, die sich aus der concentrirten Lösung der Säure in Ammoniak beim Erkalten ausscheiden.

Das Kaliumsalz: $C_9H_5ClN \cdot SO_3K$, krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, platten Nadeln, die krystallwasserfrei sind.

	Berechnet:	Gefunden:
K	13,85	13,79 %.

Das Silbersalz: $C_9H_5ClN \cdot SO_3Ag$, durch doppelte Umsetzung aus einem Alkalisalz mit Silbernitrat dargestellt, fällt bei Anwendung einigermaßen concentrirter Lösungen direct als kaum gefärbt erscheinender Niederschlag aus. Beim Vermischen verdünnterer Lösungen, namentlich bei Anwendung des Ammoniaksalzes der Sulfonsäure entsteht keine Fällung, sondern erst beim allmählichen Verdunsten solcher Lösungen krystallisirt das Salz in derben, glänzenden, gedrungenen Prismen von eigenthümlichem, gelblichem Farbenschein aus. Dieselben sind ebenfalls wasserfrei.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,9	30,78 %.

m-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid: $C_9H_5ClN \cdot SO_2Cl$. Diese Verbindung wird beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid auf $110^\circ - 120^\circ$ leicht erhalten und krystallisirt aus der Chloroformlösung in farblosen Blättchen, die sich zu derben, schwach glänzenden, körnigen Aggregaten zusammenlagern. Sein Schmelzpunkt ist 137° .

	Berechnet:	Gefunden:
Cl ₂	27,09	27,27 %
Cl	13,54	13,65 %.

m-Chlorchinolin-o-sulfamid: $C_9H_5ClN \cdot SO_2NH_2$, aus dem Chlorid durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Chloroformlösung desselben dargestellt, krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform etc., leicht löslich sind, bei anhaltendem Kochen mit Wasser umgesetzt und als Ammoniumsalz der Sulfonsäure

gelöst werden. Der Schmelzpunkt des Sulfamids ist 122°. Die volumetrische Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Ergebniss:

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,5	10,52 %.

Zur Ortsbestimmung der Sulfongruppe in dieser Chlorchinolinsulfonsäure wurde die Claus'sche Methode der Ueberführung in die Hydroverbindung in Anwendung gebracht und zu diesem Zweck genau nach der früher¹⁾ bei dem ana-Chlorchinolin im Einzelnen beschriebenen Methode verfahren.

Die erhaltene Tetrahydrochinolinverbindung²⁾ charakterisirte sich in jeder Hinsicht zweifellos als die o-Sulfonsäure. Der Schmelzpunkt wurde zu 243°–244° gefunden.

Eine andere Sulfonsäure des m-Chinolins ausser dieser o-Sulfonsäure darzustellen, ist uns nicht gelungen, trotzdem wir eine ganze Versuchsreihe mit verschiedentlich abgeänderten Versuchsbedingungen zu diesem Zweck in Ausführung gebracht haben. Uebrigens lassen die beim Sulfoniren des p-Chlorchinolins (siehe die folgende Abhandlung) gemachten Erfahrungen und die sich daraus folgernden Abstractionen dieses Ergebniss nicht auffallend, sondern durchaus verständlich erscheinen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 48, 264.

²⁾ S. Kayser, Dissertat. S. 88.

Ueber die α_1 - α_2 -Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure des Patents Nr. 66354;

von

A. Ammelburg.

Im Patent Nr. 66354 vom 19. December 1891 beschreiben Dahl u. Co. in Barmen die Darstellung einer Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure. Ueber die Stellung der Sulfongruppe war bisher nichts bekannt; die Bestimmung derselben bildet den wesentlichsten Theil der vorliegenden Untersuchung, welche ich auf Anregung des Hrn. Dr. Gaess ausführte.

Nach Angabe der Patentschrift wird das Amidoacetnaphtalid erhalten durch Reduction des α_1 - α_2 -Nitroacetnaphtalids, und lässt sich durch rauchende Schwefelsäure leicht in eine Sulfosäure überführen.

Man rührt das in Wasser schwer lösliche Sulfat in die 3—4fache Menge 20% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 25°—30°, und erwärmt nach der Lösung noch so lange auf 40°—50°, bis sich kein Amidoacetnaphtalid mehr nachweisen lässt.

Die Sulfosäure bildet im freien, reinen Zustand ein in Wasser schwer lösliches Krystallpulver; einmal gelöst, bleibt sie jedoch leicht in Lösung und krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln aus. Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser sehr leicht löslich; ebenso die Salze der Erden.

Eisenchlorid oder Chromsäurelösung färbt die Lösung der Sulfosäure prachtvoll blau.¹⁾ Zur Vervollständigung der Kenntniss der Säure stellte ich noch einige Salze dar.

Das Barytsalz der Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure wurde erhalten, indem ein Theil Säure in Wasser suspendirt und unter Erwärmen mit der berechneten Menge Aetzbaryt nach und nach versetzt wurde. Die Säure löst sich hierbei glatt; alsdann wurde noch kurze Zeit Kohlensäure in die Lösung eingeleitet, um etwaigen im Ueberschuss vorhandenen Aetzbaryt auszufällen. Nach dem Filtriren wurde die klare Lösung mit Kohle behandelt und bis zur beginnenden Krystal-

¹⁾ Die chem. Industrie 1893, S. 89.

Ammelburg: $\alpha_1 - \alpha_2$ -Amidoacetnaphtalidmonosulfos. 287

lisation eingedampft. Bei sehr langsamer Krystallisation erhält man das Barytsalz in schönen, grossen, verwachsenen Tafeln, sonst in farblosen, büschelförmig verwachsenen, mikroskopischen Nadelchen. Das Barytsalz ist in kaltem und heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt mit 7 Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

Angewandte Substanz, lufttrocken	0,4698 Grm.
Gefunden Krystallwasser nach 6 stündig. Trocknen bei 120°	0,0702 "
Berechnet auf 7 Mol. Krystallwasser	15,38 %.
Gefunden	14,9 "

Barytbestimmung:

Angewandte Substanz	0,4943 Grm.
Gefunden BaSO ₄	0,1389 "
Dies entspricht	0,0816 " Ba.
Gefunden	16,5 % Ba.
Berechnet	16,5 " Ba.

Das Kalisalz, aus dem Barytsalz durch Umsetzung mit kohlen-saurem Kali dargestellt, krystallisirt in farblosen, mikroskopischen Nadelchen, welche kein Krystallwasser enthalten und sehr leicht in Wasser löslich sind.

Kalibestimmung:

Angewandte Substanz	0,3411 Grm.
Gefunden K ₂ SO ₄	0,0916 "
Dies entspricht	0,0410 " Kali.
Gefunden	12,01 % Kali.
Berechnet	12,2 " Kali.

Das Zinksalz, ebenfalls aus dem Barytsalz mit schwefel-saurem Zink erhalten, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, farblosen Nadeln mit 3½ Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

Angewandte Substanz, lufttrocken	0,1531 Grm.
Gefunden Krystallwasser nach 6 stündig. Erhitzen auf 120°	0,0141 "
Berechnet auf 3½ Mol. Krystallwasser	9,18 %.
Gefunden	9,20 "

Zinkbestimmung:

Angewandte Substanz	0,1390 Grm.
Gefunden ZnSO ₄	0,0320 "
Dies entspricht	0,0129 " Zn
Gefunden	9,3 % Zn.
Berechnet	9,47 % Zn.

Das Bleisalz, dargestellt aus dem Barytsalz mit salpetersaurem Blei, ist in Wasser bedeutend schwerer löslich, als die anderen Salze und krystallisirt bei längerem Stehen aus seinen Lösungen, selbst aus verdünnten aus. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen, mikroskopischen Tafeln mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Für die Ableitung der Constitution der Sulfonsäure war es zunächst von Wichtigkeit, festzustellen, ob sich die Sulfongruppe in dem die Amidogruppen enthaltenden, oder in dem anderen Kern des Naphtalins befindet.

Zu dem Zweck wurde zur Oxydation der Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geschritten.

10 Grm. Säure wurden in Ammoniak gelöst und alsdann nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur 685 Ccm. einer 4procent. Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Nach Zugabe der 685 Ccm. verschwand die Rothfärbung nicht mehr. Es wurde hierauf vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben geringe Mengen einer gelben Krystallmasse, welche sich in Aether sehr schwer, leichter dagegen in Wasser löste. Die hieraus ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach dem Sublimiren den Schmelzpunkt von Phtalsäureanhydrid, nämlich 128° .

Beim nächsten Versuch, die Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu oxydiren, wurde, sobald bei gewöhnlicher Temperatur die Rothfärbung nicht mehr verschwand, auf dem Wasserbad erwärmt. Ich brauchte diesmal auf 6 Grm. Naphtylendiaminsulfosäure 1005 Ccm. 4procent. Kaliumpermanganatlösung. Dies entspricht 38 Grm. oder 9,6 Mol. KMnO_4 .

Im Uebrigen wurde genau so verfahren, wie beim vorhergehenden Versuch, und auch diesmal erhielt ich geringe Spuren Phtalsäure vom Schmelzp. 210° , sublimirt bei 128° . Zum genaueren Beweis, dass die erhaltene Säure wirklich Phtalsäure sei, führte ich obendrein die Fluoresceinreaction aus.

Bei der äusserst geringen Menge Phtalsäure, welche ich

erhielt, konnte dieselbe unmöglich als Beweis für die Stellung der Sulfogruppe dienen; ich musste ihr Entstehen entweder der Beimengung geringer Mengen einer isomeren zu der den Hauptbestandtheil ausmachenden Säure, oder einer secundären Reaction zuschreiben, und es war anzunehmen, dass als wesentlichstes Oxydationsprodukt eine Phtalsulfonsäure entstanden sei, dass also die Sulfogruppe nicht in demselben Kern wie die Amidogruppen steht. Ein erneuter Versuch bestätigte diese Annahme.

29 Grm. Amidoacetnaphthalidsulfosäure wurden in der vorbeschriebenen Art oxydirt; den abgeschiedenen Braunstein filtrirte ich ab und dampfte das Filtrat zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit 75 Grm. Aetzkali versetzt, und dieses Gemisch in einer Nickelschale bei einer Temperatur von 200° — 220° unter fleissigem Umrühren geschmolzen, bis eine herausgenommene Probe beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure stark schweflige Säure entwickelte. Alsdann liess ich erkalten, nahm die Schmelze mit heissem Wasser auf und säuerte mit verdünnter Schwefelsäure stark an. Es schied sich hierbei eine gelblich weisse Masse ab, welche anorganisch war. Nachdem durch die überstehende Lösung zur Entfernung der schwefligen Säure Luft gesaugt worden war, wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether die darin gelöste organische Substanz ausgezogen. Der nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Kohle gekocht, filtrirt, und das farblose Filtrat der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die einzelnen Fractionen schmolzen bei langsamem Erhitzen unter Aufschäumen bei 185° .

Die geschmolzen gewesene Substanz zeigt den Schmelzpunkt 164° — 165° . In kaltem Wasser löst sie sich schwer, leicht in heissem und krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in kurzen, zu Rosetten vereinigten Spiessen aus. Eisenchlorid bewirkt in der wässrigen Lösung eine rothgelbe Färbung. Diese Erscheinungen stimmen genau mit den Angaben über β -Oxyphthalsäure überein.

Die Analyse bestätigt die Voraussetzung:

Berechnet auf $C_8H_6O_2$, ergaben 0,2992 Grm. angewandter Substanz folgendes Resultat.

290 Ammelburg: α_1 - α_2 -Amidoacetnaphthalidmonosulfos.

	Berechnet:	Gefunden:
C	52,7	52,5 %
H	3,29	3,5 „

Die Ausbeute an Säure betrug 10 Grm. aus 29 Grm. amidoacetnaphthalidsulfonsaurem Baryt.

Ausserdem stellte ich aus dem Silbersalz meiner Säure mittelst Jodmethyl im Rohr noch den neutralen Dimethylester dar. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich denselben in farblosen, grossen, glänzenden Tafeln, welche den constanten Schmelzp. $104,5^{\circ}$ zeigen. Während Krystallform und die Löslichkeit mit den Angaben von A. Ries¹⁾ übereinstimmen, fand ich den Schmelzpunkt zwei Grad höher.

Nachdem somit festgestellt war, dass die Sulfogruppe bei der α_1 - α_2 -Amidoacetnaphthalidmonosulfosäure sich in einer β -Stellung des nicht die Amidgruppen enthaltenden Naphthalinkerns befindet, blieb nur noch zu bestimmen, ob die Sulfogruppe die Stelle 6 oder 7 einnimmt.

Zum Ziele mussten zwei Wege führen:

I. Der Abbau der Amidoacetnaphthalidmonosulfosäure zur Amidonaphthalinsulfosäure und Vergleichung dieser Säure mit den neuerdings von Erdmann genau beschriebenen Naphtylaminmonosulfosäuren.²⁾

II. Die Umwandlung der erhaltenen Naphtylaminmonosulfosäure in das entsprechende Dichlornaphthalin und Identificirung desselben.

Ich verfuhr folgendermassen:

23 Grm. Barytsalz der Amidoacetnaphthalidmonosulfosäure wurden in etwas Wasser gelöst und hierauf 23 Grm. 40 proc. Salzsäure zugesetzt.

Alsdann wurde in der Kälte diazotirt und auf bekannte Weise mittelst zweier Moleküle in Salzsäure gelösten Zinnchlorürs die Diazogruppe in die Hydrazingruppe übergeführt.

Die Acetnaphthalidhydrazinsulfosäure ist schwer löslich und fällt nach 12stündigem Stehen nahezu quantitativ aus dem Reactionsgemisch aus. Unter der Lupe erscheint sie in der Form farbloser, kleiner Nadelchen, unter dem Mikroskop dagegen in der schmaler, langgestreckter Tafeln.

¹⁾ Ann. Chem. 233, 233.

²⁾ Das. 275, 205 u. 272.

Ammelburg: α_1 — α_2 -Amidoacetylnaphthalidmonosulfos. 291

10 Grm. Acetnaphthalidhydrazinsulfosäure wurden in einem Liter Wasser, dem 24 Grm. 40procent. Salzsäure zugesetzt waren, suspendirt und zum Sieden erhitzt. Hierauf setzte ich dem heissen Gemisch behufs Eliminirung der Hydrazin-
gruppe so lange frisch bereitete Kupferchloridlösung tropfenweise zu, als noch Stickstoff entwich; dann wurde in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom ausgeschiedenen Schwefelkupfer abfiltrirt, und das Filtrat zur Trockne eingedampft.

Ich erhielt aus 10 Grm. angewandter Substanz 7 Grm. Amidonaphthalinsulfosäure. Ausser der Hydrazin-
gruppe war auch die Acetylgruppe ausgetreten.

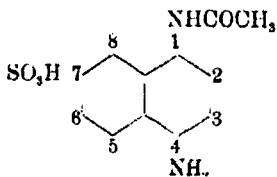
Die erhaltene Naphtylaminmonosulfosäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Nadelchen. Die Lösungen der Säure und ihrer Alkalisalze fluoresciren grün.

Eisenchlorid und Goldchlorid bewirken in verdünnten wässrigen Lösungen prächtige Blaufärbungen, welche sich nicht wesentlich von einander unterscheiden. Durch Essigsäure schlägt die mit Eisenchlorid hervorgebrachte Blaufärbung nach einigem Stehen in Roth um.

Die Diazoverbindung der Säure ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Säure in verdünnter Salzsäure suspendirt, löst sich bei Zugabe von Natriumnitrit mit intensiv goldgelber Farbe auf.

α -Naphtol in alkalischer Lösung giebt mit der Diazosäure einen leuchtend rothen Farbstoff, welcher durch Essigsäure gelb wird.

Diese Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure stimmen mit den von Erdmann für 1:7-Naphtylaminsulfosäure¹⁾ angegebenen genau überein; es dürfte somit der Amidoacetylnaphthalidmonosulfosäure die Constitution



¹⁾ Herr Dr. H. Erdmann hatte die Güte, mir eine Probe 1:7-Naphtylaminsulfosäure zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

292 Ammelburg: α_1 — α_2 -Amidoacetnaphtalidmonosulfos.

zuzuschreiben sein, wobei jedoch nicht übersehen werden darf, dass die Naphtylaminsulfosäure 1:7 eine sehr weit gehende Aehnlichkeit mit der 1:6-Säure besitzt, so dass es zum sicheren Stellungsnachweis noch weiterer Beweise bedarf.

Am geeignetsten dazu erschien mir, wie oben bemerkt, die Darstellung des Dichlornaphtalins aus der Naphtylaminmonosulfosäure. Zur Gewinnung desselben wurden 7 Grm. Naphtylaminmonosulfosäure diazotirt, und die in Lösung befindliche Diazoverbindung tropfenweise zu 60 Grm. einer 10 procent. heissen Kupferchlorürlösung laufen gelassen. Nach dem Entfernen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff wurde eingedampft, und der trockne Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol „ausgekocht“. Nach dem Abdestilliren des Alkohols erhielt ich eine Chlornaphtalinmonosulfosäure, welche ich in ein Dichlornaphtalin überzuführen versuchte.

8 Grm. Chlornaphtalinsulfosäure wurden in einer Retorte mit etwas Phosphoroxchlorid überschichtet und darauf 10 Grm. Phosphorpentachlorid zugefügt. Nachdem die eingetretene Reaction beendet war, wurde noch einige Zeit auf eine Temperatur von 120° erwärmt, und dann die flüchtigen Phosphorverbindungen abdestillirt. Der zurückbleibende Retorteninhalt wurde mit Wasserdampf behandelt.

Ich erhielt dabei sehr geringe Mengen gechlorter mit Wasserdampf flüchtiger Produkte, welche eine eingehendere Untersuchung nicht gestatteten.

In Folge Semesterschlusses bin ich gezwungen, meine Arbeit abzubrechen; ich hoffe demnächst die Untersuchung zu Ende führen zu können.

Freiburg, Ende Juli 1893.

Untersuchung des bulgarischen Rosenöls;

von

W. Markownikoff und A. Reformatsky.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.)

Die vorliegende Mittheilung könnte neben der unlängst veröffentlichten Arbeit Eckart's¹⁾ überflüssig erscheinen, wenn sie nicht neues Licht dem darin behandelten Stoff zuführte. Diese Untersuchungen begannen viel früher, als diejenigen im Laboratorium Poleck's, wo Eckart arbeitete, mussten jedoch mehrere Male unterbrochen werden.

Die hier beschriebenen Resultate sind schon in russischer Sprache im vorigen Jahre publicirt; ein Theil davon ist auch von einem von uns in einer vorläufigen Mittheilung erwähnt.²⁾

Die erste Untersuchung der Bestandtheile des Rosenöls führte Theod. Saussure³⁾ aus. Seiner Ansicht nach können diese Bestandtheile sehr verschieden sein, was von der Kultur der Rosen selbst, von der Verschiedenheit des Klimas und von dem Unterschiede der Oelbereitungsmethode abhängt. Die im Rosenöl enthaltenen Bestandtheile: Elaeopten und Stearopten, trennte er entweder durch Pressen zwischen Papier, oder durch Auflösen in Alkohol, in welchem Stearopten schwer löslich ist. Saussure begnügte sich mit der Verbrennung des Rosenöls in Sauerstoff und entdeckte darin ausser Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff, noch 0,832% Stickstoff. Sein Oel kam bei 29°—33° zum Schmelzen. Die Analyse erwies, dass Stearopten ein Kohlenwasserstoff sei, doch ist die Summe der von ihm erhaltenen Zahlen um 1,6% mehr als 100. Dessen ungeachtet behauptet Saussure, dass dieser Kohlenwasserstoff der Olefinreihe angehört. Das Stearopten schmolz bei 33°—34°.

Das Rosenöl wurde auch von Blanchet⁴⁾ untersucht, doch fand dieser keinen Stickstoff darin. Das Elaeopten hat

¹⁾ Eckart, „Chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöls“. Dissertation, Breslau 1891. — Ber. 24, 958 u. 4205.

²⁾ Ber. 23, 3119.

³⁾ Ann. Chim. [2] 13, 337.

⁴⁾ Ann. Chem. 1833, 7, 154.

er nicht speciell untersucht, sondern seine ganze Aufmerksamkeit der Untersuchung des Stearoptens zugewandt. Letzteres schmilzt nach Blanchet bei 35° , gerinnt bei 34° und siedet bei 280° — 300° , ohne sich zu zersetzen. Die Analyse führte ihn zu denselben Schlüssen wie Saussure. — Ausserdem sind noch einige Arbeiten über die physikalischen Eigenschaften verschiedener ätherischer Oele vorhanden, unter diesen auch der des Rosenöls, — wie z. B. von Quibourt¹⁾, Bouignet²⁾ und besonders von Gladstone³⁾; der Letztere giebt für das Rosenöl folgende Grössen an: spec. Gew. bei $15,5^{\circ} = 0,8912$; Refraction bei 25° für $A = 1,4567$, $D = 1,4627$, $H = 1,4835$; Rotation = -7 . — Auch Flückiger⁴⁾ untersuchte das Stearopten vom Schmelzpt. $32,5^{\circ}$ und Siedep. 272° — 275° und bestätigte ebenfalls, dass das Stearopten zu der Olefinreihe gehört.

In ganz anderer Richtung arbeitete Baur.⁵⁾ Mit der Lösung ausschliesslich praktischer, für den Handel wichtiger Fragen beschäftigt, kam er zur Ueberzeugung, dass reines, völlig geruchloses Stearopten an der Luft, oder unter dem Einflusse schwacher, oxydirender Mittel, einen Rosengeruch annimmt, wobei sein Gehalt an Wasserstoff sich vermehrt und der Schmelzpunkt herabsinkt. Baur schloss daraus, dass durch Oxydation Stearopten in Elaeopten umgewandelt werden kann und stellte somit die Frage auf: ist Stearopten nicht ein reducirtes Elaeopten? Um diese Frage zu lösen, führte Baur folgenden Versuch aus: Vollkommen reines Elaeopten, von Stearopten durch Gefrierenlassen und mittelst einer Centrifuge gänzlich befreit, wurde mittelst Zink und Salzsäure reducirt, und schliesslich ein festes, dem Stearopten ähnliches Produkt erhalten, es löste sich nicht in 75procent. Alkohol und schmolz bei 33° . Jetzt, wo die Bestandtheile des Elaeoptens und Stearoptens bekannt geworden sind, erscheinen die Resultate dieses Versuches höchst zweifelhaft. Baur hat wahrscheinlich ein stearoptenhaltiges Oel in Arbeit genommen.

¹⁾ Journ. Pharm. [3] 15, 345 u. Jahresb. 1849, 435 u. 1853, 381.

²⁾ Journ. Pharm. Chim. 1861 [3] 40, 261, 264, 331.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 17, 3, 1864; Jahresb. 1863, 548.

⁴⁾ Z. Chem. 1870, 128 u. Jahresb. 1870, 868.

⁵⁾ Dingl. Journ. 1872, 204, 253 u. Jahresb. 1872, 816.

In jüngster Zeit bezeichnet Flückiger¹⁾ das Stearopten (Schmelzp. 32,5°) als zur Paraffinreihe gehörig und giebt ihm die Formel $C_{16}H_{34}$; nach Flückiger destillirt es unzersetzt bei 350°. — Das Haus Schimmel u. Co.²⁾, welches das Stearopten des Rosenöls ebenfalls untersuchen liess, behauptet, dass es eine Mischung von Kohlenwasserstoffen enthalte.

So ist bis jetzt das Stearopten allein der Beachtung und Erforschung für werth gefunden worden, während die Natur des Elaeoptens noch gänzlich unbekannt blieb. Unter solchen Umständen wurde von W. Markownikoff die Untersuchung des Rosenöls unternommen. Die oben erwähnte Mittheilung veranlasste Poleck³⁾ zu einer Bemerkung, in der er die Resultate der Arbeit Eckart's beschreibt.

Später erschien dieselbe Arbeit als Dissertation. Wir werden darüber noch ausführlicher sprechen.

Das Rosenöl, welches uns zur Untersuchung diente, erhielten wir von der bulgarischen Regierung, welche dasselbe, wie uns genau bekannt ist, direct aus einer Quelle erhielt, bei der jeder Gedanke an eine Fälschung ausgeschlossen ist. Wir erhielten drei Proben Oel: eine mit „X^c“ bezeichnet, aus dem Thale von Tundja, eine zweite mit „XΦII“ und eine dritte mit der Aufschrift: „Stefanoff Frères Klissoura bei Philippopol,“ — die beiden letzteren aus dem Thale Stremska. Jede von ihnen wog 150 Grm. Bei gewöhnlicher Temperatur war ihr Aussehen das einer dicklichen, wenig beweglichen, gelblichen Flüssigkeit, mit feinen, durchsichtigen, blättrigen Krystallen durchsetzt, welche an die Krystalle des Paraffins erinnerten. Die Menge dieser Krystalle in den verschiedenen Oelsorten war sichtlich verschieden, was auf die Verflüssigungstemperatur von Einfluss war. Bei der Temperaturerniedrigung um etwa 2°—4° nimmt das Oel eine breiartige Consistenz an, oder es erfolgte die Ausscheidung einer dicken Schicht des Stearoptens auf der Oberfläche der Flüssigkeit: Nr. 1 (aus dem Thale von Tundja) schmolz vollständig bei 23,5°, Nr. 2 und Nr. 3 (aus dem Thale Stremska) bei 24°. Hierbei wollen wir bemerken,

¹⁾ Pharm. Chem. 1888, 2, 412.

²⁾ Bericht von Schimmel u. Co., October 1890.

³⁾ Ber. 23, 3554.

296 Markownikoff u. Reformatsky: Untersuchung

dass eine in unserem Besitze befindliche Probe deutschen Rosenöls ungleich mehr Stearopten enthielt und bei gewöhnlicher Temperatur einen so dicken Brei bildete, dass es aus den Gefässen nicht fliessen konnte. — Unser Oel war leicht in Aether und Benzol löslich, schwerer in Alkohol, in welchem sich besonders das Stearopten schwer löst, so dass 75 procent. Alkohol zur groben Scheidung des Stearopten vom Elaeopten angewandt werden kann.¹⁾

Das Oel wurde von dem in ihm enthaltenen Wasser abgegossen und in geschmolzenem Zustande bei 27,5° filtrirt. Sein spec. Gew. war folgendes:

	1. Versuch:	2. Versuch:
Nr. 1. Gewicht des Oels bei 27,5°	46,2043 Grm.	46,1914 Grm.
" " Wassers bei 0°	53,9463 " "	53,9463 " "
$D \frac{27,5^\circ}{0^\circ} =$	0,8564 " "	0,8562 " "
Im Durchschnitt $D \frac{27,5^\circ}{0^\circ} =$	0,8563 " "	—
Nr. 2. Oelgewicht bei 27,5°	46,4114 Grm.	
Wassergewicht bei 0°	53,9463 " "	
$D \frac{27,5^\circ}{0^\circ} =$	0,8603 Grm.	
Nr. 3. Oelgewicht bei 27,5°	46,6082 Grm.	
Wassergewicht bei 0°	53,9463 " "	
$D \frac{27,5^\circ}{0^\circ} =$	0,8639 Grm.	

Alle drei Proben drehten den polarisirten Strahl nach links. Wegen der im Oele enthaltenen krystallinischen Theile, wurde das Drehungsvermögen bei erhöhter Temperatur beobachtet. Das Oel wurde auf 27° erhitzt und in eine Glasröhre von 100 Mm. eingegossen, diese wurde in Watte gehüllt und unmittelbar nach dem Ende des Experiments wurde die Temperatur des Oels mittelst eines in die Glasröhre eingeführten Thermometers bestimmt. Die beobachtete Temperatur wurde als die des Versuchs angenommen. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erzielt:

¹⁾ Alle drei Proben hatten einen schwachen Nebengeruch nach gekochtem Kraut, was augenscheinlich von der Darstellungsmethode abhängt.

Oel Nr. 1 bei einer Temperatur von 25° . Die Beobachtungen wurden nach je 3 Minuten vorgenommen:

$$\left. \begin{array}{l} 1. -3^{\circ} 34' \\ 2. -3^{\circ} 35' \\ 3. -3^{\circ} 34' \\ 4. -3^{\circ} 35' \end{array} \right\} \text{im Durchschnitt} = -3^{\circ} 34,5'.$$

Um den Einfluss der Temperatur auf die Rotation zu bestimmen, wurde folgender Versuch ausgeführt. Die Röhre wurde mit dem bis 36° erhitzten Oel angefüllt, und die Beobachtungen je nach einer Viertelstunde vorgenommen. Am Ende des Experimentes ergab es sich, dass die Temperatur in der Glasröhre auf 25° gesunken war: 1. $-3^{\circ} 25'$, 2. $-3^{\circ} 33'$, 3. $-3^{\circ} 35'$, 4. $-3^{\circ} 35'$, 5. $3^{\circ} 35'$. Es ist augenscheinlich, dass die im Anfang rasche Abkühlung die Veränderung der Rotation zwischen dem ersten und dem zweiten Versuche hervorrief; gegen das Ende des Experimentes jedoch stellte sich die früher gefundene Grösse wieder ein.

Das Oel Nr. 2 bei einer Temperatur von 36° in die Glasröhre gebracht, zeigte eine Endtemperatur von 25° . Die Beobachtungen, alle Viertelstunden angestellt, ergaben folgende Resultate:

$$\begin{array}{l} 1. -3^{\circ} 45' \\ 2. -3^{\circ} 45'; \\ 3. -3^{\circ} 45' \end{array}$$

nach je zwei Stunden:

$$\left. \begin{array}{l} 1. -3^{\circ} 4' (?) \\ 2. -3^{\circ} 54' \\ 3. -3^{\circ} 53' \\ 4. -3^{\circ} 52' \end{array} \right\} \text{im Durchschnitt} = -3^{\circ} 53'.$$

Das Oel Nr. 3 gab unter denselben Bedingungen:

$$\left. \begin{array}{l} 1. -3^{\circ} 24' \\ 2. -3^{\circ} 19' \\ 3. -3^{\circ} 19' \\ 4. -3^{\circ} 20' \\ 5. -3^{\circ} 20' \end{array} \right\} \text{im Durchschnitt} -3^{\circ} 20' \text{ bei } 25^{\circ} \text{ Endtemperatur.}$$

Ebenso wurde das Rotationsvermögen des Elaeoptens allein aus dem Oele Nr. 3 bestimmt. Das Elaeopten wurde erwärmt, so dass die Endtemperatur des Experimentes 25° betrug. Die erste Beobachtung erfolgte nach einer halben Stunde, die folgenden nach je einer Viertelstunde. Sie ergaben: 1. $-3^{\circ} 18'$, 2. $-3^{\circ} 33'$, 3. $-3^{\circ} 40'$, 4. $-3^{\circ} 42'$, 5. $-3^{\circ} 45'$, 6. $-3^{\circ} 46'$. Die Rotation bei 25° ist also $= -3^{\circ} 45,5'$.

Der Hauptgegenstand unserer Untersuchung war das Elaeopten; deshalb stellten wir uns in erster Linie die Aufgabe, dasselbe vom Stearopten abzusondern. Da bei starker Abkühlung das Oel so weit gerann, dass dessen Filtration Schwierigkeiten verursachte, so wurde die Trennung mittelst einer Wasserstrahlluftpumpe erst bei 0° , später bei stärkerer Abkühlung durch Schnee mit Salz ausgeführt, wobei sich ein beträchtliches Quantum Stearopten ausschied.

Zuletzt wurde das Oel nach einer weiteren Abkühlung mittelst Chlorcalcium und Eis, d. h. bei einer Temperatur von ungefähr -55° filtrirt. Dies Verfahren wurde so lange wiederholt, bis sich nach der Abkühlung keine Stearoptenkrystalle mehr zeigten.

Das auf diese Weise gereinigte Elaepten erwies sich als flüssiges, gelbliches Oel. Es drehte, wie bereits erwähnt, den polarisirten Strahl nach links auf $-3^{\circ} 45'$. Bei der fractionirten Destillation unter gewöhnlichem Druck fängt es bei ungefähr 220° (Thermometer von Anschütz) an zu destilliren. Der grösste Theil destillirte bei 220° — 226° ; diese Fraction behielt den anfänglichen Geruch; die nächste Fraction 226° — 242° war schon von merklich anderem Geruch, und der verhältnissmässig kleine Ueberrest hatte eine braune Färbung und wurde bei -7° fest. In Alkohol war er leicht löslich und bei weiterer Destillation gab er zwei kleine Fractionen von 243° — 250° und von 250° — 300° . Bei weiterem Fractioniren mit einem dreikühligen, ungefähr 15 Cm. langem Dephlegmator wurden Fractionen von 220° — 242° angewandt und die Destillate in folgenden Intervallen gesammelt: 1. 220° — 222° , 2. 222° — $222,5^{\circ}$, 3. $222,5^{\circ}$ — 225° , 4. 225° — 230° , 5. 230° — 233° . Die Fractionen waren sehr ungleich: die 2. und 3. waren die grössten, alle übrigen klein. Alle zogen Feuchtigkeit aus der Luft an, wurden sorgfältig mit geschmolzener Pottasche getrocknet und in Fläschchen mit Glasstöpseln aufbewahrt. Bei endgültiger Fractionirung liessen sich alle Portionen grössten Theils auf eine zurückführen, deren Siedep. 222° — $222,5^{\circ}$ war.

Die Fraction 222° — $222,5^{\circ}$ gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,1250 Grm. Substanz gaben 0,3508 Grm. CO_2 u. 0,1394 Grm. H_2O .
2. 0,3380 Grm. Substanz gaben 0,8806 Grm. CO_2 u. 0,3406 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$:	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:
C	76,53	76,97	76,92	77,92 %
H	12,39	12,13	12,82	11,68 „

Auf Grund dieser Analysen kann noch keine bestimmte Formel aufgestellt werden, obschon sie zu Gunsten von $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ sprechen. Diese Ungenauigkeit erklärte sich durch die später wahrgenommene Fähigkeit der Substanz, sich an der Luft zu oxydiren. Wir geben hier Analysen desselben Produkts, nachdem es während 8 Tagen im Exsiccator in einem offenen Gefäß gestanden hatte.

1. 0,3490 Grm. Substanz gaben 0,9480 Grm. CO_2 u. 0,3492 Grm. H_2O .
2. 0,3688 Grm. Substanz gaben 1,0026 Grm. CO_2 u. 0,3746 Grm. H_2O .

	Gefunden:	
	1.	2.
C	74,08	74,14 %
H	11,11	11,28 „

Der Körper siedet bei $224,7^\circ$ (corr.), Druck = 759 Mm. und stellt unmittelbar nach der Destillation eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar, mit einem an Geraniumöl erinnernden Geruch, vom spec. Gew. bei $\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0,87846$ und $D \frac{20^\circ}{4^\circ} = 0,87498$ Grm. Metallisches Natrium wirkt, besonders

beim Erhitzen, leicht auf dasselbe ein. Der Versuch, die alkoholische Natur der Substanz mit Hilfe von Carbanil festzustellen, führte zu keinem Resultate, da keine krystallinische Verbindung erhältlich ist, obwohl in Folge der stattfindenden Reaction das Produkt seinen Geruch verliert. Wie die Fraction $222^\circ - 222,5^\circ$, so reagirte auch rohes, unfractionirtes Elaeopten nicht mit einer ammoniakalischen Silberlösung. Während des Stehens im Exsiccator verdickt es sich, wird gelber und nimmt nach 2—3 Tagen den Geruch von Rosenöl an. Die Analysen eines solchen Produktes, wie oben erwähnt, weisen auf eine starke Oxydation desselben hin.

Eine sorgfältig fractionirte Portion vom Siedep. $222^\circ - 223^\circ$ wurde einmal in einem verschlossenen Kolben während drei Monaten im Exsiccator gehalten. Bei der nachherigen

Destillation wurde ein viel bedeutenderes Siedintervall beobachtet: der Siedepunkt der Hauptfraction war, wie früher, 225° (Thermometer ganz im Dampf), ein beträchtlicher Theil war zwischen 226° — 227° übergegangen, und der Rest siedete höher als 227° und war merklich gelber geworden.

Die molekulare Refraction des frisch destillirten Productes wurde unter gefälliger Mitwirkung des Hrn. Prof. Kanonnikoff bestimmt. Die Beobachtungen wurden bei einer Temperatur von 22° mit einem Prisma, dessen Brechungswinkel 60° betrug, vorgenommen.

	Refractionswinkel:	Refractionscoefficient:
H_{α}	$34^{\circ} 24'$	1,46742
D	$34^{\circ} 38'$	1,47018
H_{β}	$35^{\circ} 20'$	1,47845
H_{γ}	$35^{\circ} 56'$	1,48584

Specificsches Gewicht bei $20^{\circ} = 0,87846$ Grm.

$D_{\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0,87498$ Grm.

Daraus erhalten wir, nach der Formel $\frac{(n^2-1) \rho}{(n^2+2) D}$ berechnet,

$R_{\alpha} = 49,48$. Unter Zuhülfenahme von Conradi's Zahlen ist $R_{\alpha} = 49,26$ (berechnet für die Formel $C_{10}H_{20}O$ mit einer doppelten Bindung). Die erhaltenen Zahlen stehen zu derselben am nächsten.

Um das Quantum des sich addirenden Broms festzustellen, wurde die Fraction 222° — $222,5^{\circ}$ in CCl_4 ¹⁾ gelöst (ungefähr in 40—50 Volum desselben), bei gewöhnlicher Temperatur mit einer ebensolchen Bromlösung titirt, unter Zurücktitriren mit unterschwefligsaurem Natrium. Zu diesem Zwecke wurde in eine mit Glasstöpsel versehene Flasche mit CCl_4 eine zugschmolzene Glaskugel mit abgewogener Substanz hineingeworfen, und die Bromlösung tropfenweise zugefügt. Die Entfärbung des Broms ging anfangs sehr rasch vor sich, gegen Ende des Versuchs aber wurde sie langsamer und es bildeten sich Bromwasserstoffdämpfe. Sobald die Entfärbung langsamer vor sich ging (nach Verlauf von ungefähr 2 Minuten), wurde ein bedeutender Ueberschuss an Brom zugegossen und sogleich mit unterschwefligsaurem Natrium zurücktitirt.

¹⁾ Zuvor hatten wir uns überzeugt, dass das CCl_4 vollständig rein war und Brom keine Einwirkung auf dasselbe zeigte.

1.	Auf 0,1034 Grm. Substanz	9,5 Ccm. Bromlösung	10 Ccm. Na ₂ S ₄ O ₃ -Lös.
2.	„ 0,1586 „	„ 13 „	„ 6,6 „
3.	„ 0,0874 „	„ 7 „	„ 3,2 „
4.	„ 0,0886 „	„ 7,5 „	„ 6,5 „
5.	„ 0,1370 „	„ 11,5 „	„ 7 „

Der Titer der Bromlösung = 0,020767 Grm.

Der Titer des unterschwefligsauren Natriums = 0,00496 Grm.

Auf ein Molekül C₁₀H₂₀O kamen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Br	250,36	243,14	241,37	238,40	239,68

Diese Zahlen entsprechen drei Atomen Brom.

Um den Beginn der Bildung von Bromwasserstoffdämpfen zu fixiren, stellten wir noch einige Versuche an.

Titer der Bromlösung = 0,023594 Grm.

1.	0,1252 Grm. Substanz	6,5 Ccm. Bromlösung
2.	0,0824 „	„ 4 „

	1.	2.
Br	189,84	173,67

Aus den angeführten Resultaten lässt sich schliessen, dass 1 Mol. Substanz zwei Atome Brom addirt, das dritte Atom aber wirkt substituierend. Die höheren, für Brom erhaltenen Zahlen bestätigen eine solche Folgerung. Da die oben genannten Zahlen denjenigen von 3 Atomen sehr nahe kommen, so ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, dass das Ausscheiden von BrH nicht von der Substitution, sondern von der Assimilation von 4 Atomen Brom und der darauf folgenden Abspaltung eines derselben als BrH abhängt. Dies wird auch durch die beiden letzten Versuche bestätigt.

Der Essigäther der untersuchten Substanz gab noch genauere Resultate. Zur Bereitung des Aethers wurden 9 Grm. der Fraction 221°—225° unter Hinzufügung von 7 Grm. Essigsäureanhydrid in einem Kolben mit einem Kühler während 24 Stunden bis zum Sieden auf einem Sandbade erhitzt. Gegen das Ende der Reaction ist der Rosengeruch verschwunden; statt dessen aber stellte sich ein feiner aromatischer Geruch ein, und die Flüssigkeit wurde merklich bräunlicher. Nach Beendigung des Erhitzens wurde der Inhalt des Kolbens anfänglich mit einer starken Sodalösung, darauf mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgezogen. Der Aether wurde dann abdestillirt, und der Rückstand sorgfältig mit Chlorcalcium

getrocknet. Das Oel wurde alsdann fractionirt, und dabei die Hauptfraction bei 228°—240° erhalten. Bei der Destillation dieser Fraction mit einem Dephlegmator erfolgte eine Zersetzung unter Bildung von Essigsäure und wahrscheinlich eines Kohlenwasserstoffs, welcher jedoch nicht untersucht wurde. Die Destillation wurde mehrere Male aus einem Würtz'schen Kolben wiederholt, wobei sich eine Fraction von 235°—236° leicht absonderte. Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

1. 0,2344 Grm. Substanz gaben 0,6194 Grm. CO₂ u. 0,2302 Grm. H₂O.
2. 0,2152 Grm. Substanz gaben 0,5708 Grm. CO₂ u. 0,2188 Grm. H₂O.

Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	
			C ₁₀ H ₁₉ O.CH ₃ CO: C ₁₀ H ₁₇ O.CH ₃ CO:
C	72,10	72,33	72,72 73,46 %
H	10,99	11,29	11,11 10,20 „

Wie ersichtlich, bestätigen die Analysen die Formel C₁₀H₁₉O. CH₃CO.

Dieser Aether ist eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit mit einem sehr zarten, dem Geruche des Rosenöls ganz unähnlichen, weit angenehmeren Duft.

Dieser Aether wurde darauf in zugeschmolzenen Röhren mit einer heissen, wässrigen Lösung von Aetzbaryt verseift. Nach 21 stündigem Erwärmen auf 100° wurde mit Salzsäure neutralisirt BaCO₃ und mit Aether ausgezogen, dann mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach dreimal wiederholter Destillation des Alkohols siedete derselbe hauptsächlich bei 224,7° corr. (B. = 761 Mm.); er wurde sofort in eine Glaskugel zur Analyse eingeschmolzen.

- 0,3230 Grm. Substanz gaben 0,9094 Grm. CO₂ u. 0,3536 Grm. H₂O.

Gefunden:		Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ O:	
C	76,78	76,92	%
H	12,21	12,82	„

Das erhaltene Carbinol werden wir, wegen der Analogie mit anderen ähnlichen Produkten, Roseol nennen; es besitzt die gleichen Eigenschaften, wie das früher direct aus Rosenöl erhaltene Präparat. Seine Oxydationsfähigkeit ist aus folgenden Analysen zu ersehen, welche ausgeführt wurden mit Proben, die vor der ersten Verbrennung 3 Tage lang, vor der zweiten 6 Tage lang in einem (wenn auch mit einem Pfropfen versehenen) Kölbchen im Exsiccator gestanden hatten.

1. 0,2796 Grm. Substanz gaben 0,7820 Grm. CO₂ u. 0,3046 Grm. H₂O.
2. 0,2624 Grm. Substanz gaben 0,7336 Grm. CO₂ u. 0,2852 Grm. H₂O.

	Gefunden:	
	1.	2.
C	76,28	76,24 °.
H	12,10	12,07 „.

Auch hier stellte sich bei der Oxydation ebenfalls ein Rosenölgeruch ein.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Um neue Daten zur Feststellung der Formel des Roseols zu finden, wurde die Hydratation mit Chamäleon ausgeführt. Dabei sollte ein mehratomiger Alkohol entstehen und zwar der Formel $C_{10}H_{20}O$ mit einer doppelten Bindung entsprechend, ein Glycerin, oder der Formel $C_{10}H_{18}O$ mit zwei doppelten Bindungen entsprechend, ein fünfatomiger Alkohol. — Es wurden mehrere Oxydationsversuche angestellt, von denen sich folgender als der erfolgreichste erwies. 20 Grm. Roseol (Siedep. 222° — 224°) wurden in einem grossen Kolben sorgfältig mit 2 Lit. Wasser vermischt, und eine Lösung von 28 Grm. Permanganat in 2800 Ccm. Wasser mittelst eines Tropftrichters unter beständigem Umschütteln hinzugegeben. Die Reaction wurde bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausgeführt. Um möglicher Weise vorhandene flüchtige Produkte der Oxydation zu isoliren, wurde der Inhalt des Kolbens sammt dem Niederschlage der Manganoxyde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei sich eine unbedeutende Menge ölartiger Substanz mit Rosengeruch absonderte. Diese von mehreren Oxydationsversuchen gesammelte Substanz bestand hauptsächlich aus unverändertem Roseol, wie man aus ihrem Siedepunkte (hauptsächlich bei 224°) schliessen konnte. Sie gab keine der bekannten Aldehydreactionen.

Nach Abfiltriren der Manganoxyde wurde die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, der grösste Theil des Wassers abdestillirt, und der Rest, ungefähr 200—300 Ccm., auf einem Wasserbade bis zu Syrupdicke verdampft und schliesslich im Exsiccator neben Schwefelsäure getrocknet. Der getrocknete Syrup wurde sorgfältig, mittelst einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether, ausgezogen. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols und Aethers erhaltene bräunliche Syrup enthielt noch Salze. Deshalb wurde er nochmals in

einem kleinen Quantum Wassers aufgelöst und mehrmals mit Aether ausgezogen, worauf nach dem Abdestilliren des letzteren 10 Grm. Syrup, ohne jegliche unorganische Bestandtheile zurückblieben. Der im Exsiccator getrocknete Syrup wurde bei 100 Mm. Druck fractionirt, wobei wir zwei Fractionen erhielten. Die erste war sehr klein und ging bei 100° – 110° über, worauf die Temperatur schnell bis 240° stieg, wo der grösste Theil der Substanz (ungefähr 7 Grm.) überdestillirte.

Mit CuO verbrannt, gab sie folgende Resultate:

1.	0,1398 Grm. Substanz gaben	0,3250 Grm. CO_2 u.	0,1520 Grm. H_2O .
2.	0,1500 Grm. Substanz gaben	0,3490 Grm. CO_2 u.	0,1580 Grm. H_2O .
	Gefunden:	Berechnet für	
	1.	2.	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3$:
C	63,40	63,45	63,15 %
H	12,08	11,70	11,58 „

Diese Analysen sprechen zu Gunsten der Annahme, dass das Oxydationsprodukt wirklich das erwartete Glycerin von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{19}(\text{OH})_3$ sei. Es ist eine hellgelbe, sehr dicke Flüssigkeit mit sehr schwachem Rosengeruch. Bei Abkühlung mit einem Gemisch von Chlorcalcium und Eis erstarrt es nicht. Der Geschmack ist im ersten Moment süsslich, nachher jedoch bitter. Das spec. Gew. war folgendes:

Gewicht des Glycerins	bei 0° . . .	0,7154 Grm.
„ „	„ 20° . . .	0,7084 „
„ „	Wassers „ 0° . . .	0,6849 „
Daraus: $D \frac{0^{\circ}}{0^{\circ}} = 1,0445$		
$D \frac{20^{\circ}}{0^{\circ}} = 1,0343.$		

Das Glycerin ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol und noch schwerer in Aether. Durch Bromdämpfe färbt sich seine wässrige Lösung augenblicklich und es verliert sich die Bromfärbung selbst bei langem Stehen nicht.

Essigäther des Glycerins.

Um die Glycerinnatur dieses Produktes zu beweisen, wurde dessen Essigäther bereitet. Zu dem Zwecke erhitzen wir ungefähr 5 Grm. Glycerin mit einem starken Ueberschuss von Essigsäureanhydrid (20 Grm.) in einem zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang auf 150° . Der Inhalt des Rohres bekam eine röthliche Färbung; zum Entfernen der Essigsäure

wurde er auf einem Wasserbade verdampft und darauf 5 Tage lang im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Nachher wurde die Substanz bei 40 Mm. Druck destillirt, wobei sie fast ohne Rest bei 215°—220° (uncorr.) als hellgelbe, leichter als Glycerin selbst bewegliche Flüssigkeit überging. Sie blieb bei -10° noch flüssig.

1. 0,1094 Grm. Substanz gaben 0,2428 Grm. CO₂ u. 0,0896 Grm. H₂O.
2. 0,1524 Grm. Substanz gaben 0,3388 Grm. CO₂ u. 0,1256 Grm. H₂O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	C ₁₀ H ₁₆ (OC ₂ H ₅ O) ₂ :
C	60,52	60,62	60,75 %
H	9,10	9,15	8,86 „

Die Analysen bestätigen, dass es das Triacetin des erhaltenen Glycerins ist.

Gewicht des Aethers bei 0° . . .	3,2162 Grm.
„ „ „ „ 20° . . .	3,1632 „
„ „ Wassers „ 0° . . .	3,0856 „

$$\text{D} \frac{0^\circ}{0^\circ} = 1,0594$$

$$\text{D} \frac{20^\circ}{0^\circ} = 1,0420.$$

In Wasser ist das Triacetin unlöslich, in Alkohol und Aether aber löst es sich ziemlich leicht.

Nach der Abscheidung des Glycerins mittelst Alkohol und Aether, wurde der Rückstand, der hauptsächlich aus Salzen bestand, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Der Aether schied hauptsächlich Essigsäure und syrupartige, organische Säuren aus, welche jedoch in so geringer Menge vorhanden waren, dass sie nicht untersucht werden konnten.

Zur Aufklärung der Constitution des Roseols sind die Versuche Eckart's über die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf diesen Alkohol von grosser Wichtigkeit. Eckart meint, er habe bei seinen Versuchen Terpene, und unter anderen auch Dipenten erhalten. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen C₁₀H₁₆ der Terpenstructur ist nur bei der Alkoholformel C₁₀H₁₈O möglich, wobei noch eine Ringschliessung mit Bildung des Naphtenkerne C₆ stattfinden muss. Der Alkohol C₁₀H₂₀O hätte unter diesen Bedingungen nur den Kohlenwasserstoff der Acetyleneihe, C₁₀H₁₈, geben sollen. Den ersten Versuch in dieser Richtung haben wir unter den-

selben Bedingungen ausgeführt, unter denen Eckart die besten Resultate erzielt zu haben meint.

Zu 2 Grm. Phosphorsäureanhydrid, mit leichtem Petroleumäther übergossen, wurde vorsichtig, tropfenweise eine Lösung von 5 Grm. Roseol (Siedep. 222° — 224°), in 10 Vol. Petroleumäther gelöst, zugegossen und unter fortwährendem Umschütteln durch Eis abgekühlt. Die Mischung blieb während 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, dabei bildeten sich 3 Schichten. Die Petroleumätherschicht wurde abgegossen, mit Soda gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbade abdestillirt; der Rückstand wurde fractionirt. Die Destillation begann bei 165° , worauf das Thermometer rasch auf 180° stieg. Nach zweimaliger Destillation wurden zwei Fractionen erhalten: 1. bis 180° eine ganz unbedeutende, 2. die Hauptfraction 180° — 185° . Der kleine Rückstand zersetzte sich unter raschem Steigen des Thermometers.

Analyse der Fraction 180° — 185° :

0,1356 Grm. Substanz gaben 0,4312 Grm. CO_2 u. 0,1544 Grm. H_2O .

Gefunden :

Berechnet für

		$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$:	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$:
C	86,72	86,95	88,28 %
H	12,65	13,04	11,76 „

Die Analyse weist auf eine Unreinheit der Substanz hin, welche wahrscheinlich von der raschen Oxydation an der Luft herrührt. Die Zahlen sprechen jedoch zu Gunsten der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

Dieser Kohlenwasserstoff ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche sich an der Luft leicht oxydirt; er hat einen Camphergeruch und ist etwas fluorescirend.

Der zweite Versuch wurde unter etwas veränderten Bedingungen angestellt.

8 Grm. desselben Roseols wurden in 10 Vol. leichten Petroleumäthers aufgelöst, und die Lösung nach und nach zu 10 Grm. P_2O_5 , ebenfalls mit Petroleumäther bedeckt, unter fortwährendem Umschütteln und Abkühlen mit Eiswasser, zugegossen und dann zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis der Rosengeruch verschwunden war. Die Mischung wurde dann auf einem Wasserbade 4 Stunden lang (bei annähernd 30°) gekocht. Darauf wurde der Petroleum-

äther abgegossen, und der Rückstand nochmals mit Aether gewaschen. Nach Erwärmen des Rückstandes auf 180° in einem Oelbade, sonderte sich ein flüssiger, bei gewöhnlicher Temperatur sehr dicklicher Theil ab. Darauf wurde alles unter 20 Mm. Druck destillirt. Die Substanz ging zwischen 200° — 270° über und enthielt ein wenig Wasser. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, ohne vorausgegangenes Trocknen, ging ein Drittel bei 290° über, während der Rest bei 330° siedete. Produkte, welche ihrem Siedepunkte nach den Temperaturen nahe gekommen wären, wurden nicht erhalten. Die trübe, petrolätherische Lösung wurde nach dem Filtriren mit einer concentrirten Sodalösung gewaschen. Um von der entstandenen Emulsion das im Petroleumäther Lösliche zu trennen, wurde die Mischung mit einem grossen Quantum Petroleumäther geschüttelt. Den nicht vom Aether zu trennenden Theil destillirte man dann mit Wasserdampf so lange, bis noch ölhaltige Produkte übergingen. Es blieb ein bedeutendes Quantum Oel zurück, das leichter als Wasser war, aber mit Dampf nicht weiter überdestillirte.

Der Petroleumauszug wurde nach dem Abdestilliren auf dem Wasserbade durch Kochen über Natrium fractionirt. Bei 160° — 170° ging ein kleiner Theil der Substanz über, danach stieg das Thermometer rasch bis auf 230° und im Kölbchen blieb ein dickes Oel zurück, das beinahe die Hälfte der anfangs genommenen Substanz betrug. Der Versuch, etwas aus dem Destillate, 170° — 230° , auszusondern, misslang, da die Substanz sich dabei noch verdickte und eine schwarzbraune Färbung annahm. Die Fraction 160° — 170° wurde in zwei gleiche Theile getheilt, von denen einer in Aether, der andere in Essigsäure gelöst wurde; zu beiden Theilen wurde unter Abkühlen, bis zur schwachen Färbung, Brom zugefügt. In der Essigsäurelösung bildete sich dabei anfangs ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Der flüssige Theil ergab bei Verflüchtigung der Essigsäure nur ein dickflüssiges Oel; auch der krystallinische Theil wurde ölig. Aus der ätherischen Lösung bildeten sich auch keine Krystalle. Die beiden Theile wurden wieder mit einander vereinigt, das Oel mit einem kleinen Quantum Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, gewaschen und der Rückstand in einer

Mischung von leichtem Petroleumäther und Chloroform aufgelöst, wobei ebenso nichts Krystallinisches erhalten wurde. Bei der Bromirung befolgten wir die Vorschriften Wallach's zur Darstellung von Dipententetrabromid und haben keine Spur davon erhalten.

Der analysirte Kohlenwasserstoff, vom Siedep. 180° – 185° , gab dieses Bromid ebenfalls nicht. Da Dipententetrabromid in Alkohol schwer löslich ist, so weist auch die leichte Löslichkeit unserer Bromide in Alkohol auf Abwesenheit des Dipententetrabromids hin.

Verhalten des Roseols gegen Jodwasserstoffsäure.

5 Grm. Roseol vom Siedep. 220° – 225° wurden in drei Röhren mit 30–40 Vol. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure während 12 Stunden auf 180° – 200° erhitzt. Das daraus erhaltene ölarartige Produkt wurde gewaschen, getrocknet und mit einem Dephlegmator fractionirt. Schon unter 100° kam es zum Sieden, und eine kleine Fraction konnte bis 150° gesammelt werden, das Uebrige jedoch ging bei 160° über.

Um das Produkt von den Spuren Jod zu befreien, wurde es mit einer Mischung von Schwefel- und Salpetersäure behandelt, und nach dem Auswaschen und Trocknen über metallischem Natrium fractionirt; dabei ging alles zwischen 158° – 160° über (corr. B. = 745 Mm.), der grösste Theil siedete bei 158° – 159° . — Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche sich mit Bromdämpfen augenblicklich färbt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

- 0,1100 Grm. Substanz gaben 0,3450 Grm. CO_2 u. 0,1544 Grm. H_2O .
- 0,1390 Grm. Substanz gaben 0,4320 Grm. CO_2 u. 0,1940 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$:
C	85,04	84,76	84,51 %
H	15,59	15,50	15,49 %

Bestimmung des Molekulargewichts nach V. Meyer:

Gewicht der Substanz	0,0336 Grm.
Luftvolum	6 Ccm.
Temperatur des Bades	20° .
Barometerstand	751 Mm.
Temperatur	21° .
(Barometer bei 0°	745,2 Mm.)

Daraus ergibt sich die Dampfdichte = 4,91, welche der Formel $C_{10}H_{22}$ genau entspricht. Bei der Bestimmung des spec. Gew. wurden folgende Werthe erhalten:

Gewicht ¹⁾ des Kohlenwasserstoffes bei 0° 0,5274 Grm.

„ „ „ „ 20° 0,5174 „

„ „ „ „ 0° 0,6849 „

Daraus ergibt sich $D \frac{0^\circ}{0^\circ} = 0,77003$ Grm.

$D \frac{20^\circ}{0^\circ} = 0,7554$ „

Die Oxydation des Roseols mit Chromsäuregemisch, das in einer $1\frac{1}{2}$ Mal grösseren Quantität genommen wurde, als einem Atom Sauerstoff entsprach, wurde in 5procent. wässriger Lösung vorgenommen. Das in Wasser emulgirte Roseol wurde auf einmal unter Umschütteln und Abkühlen mit Eis zugegossen. Die Reaction ging ziemlich schnell vor sich, und bald wurde ein Citronengeruch bemerkbar. Gegen Ende wurde das Umschütteln bei Zimmertemperatur fortgesetzt. Nach vollständiger Reduction der Chromsäure wurde das Gemisch mittelst Petroleumäther ausgezogen, der Auszug mit Soda-lösung gewaschen und nach dem Filtriren auf einem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand, von leicht gelblicher Farbe, hatte einen deutlichen Citronen- oder genauer Melissen-Geruch; er reducirte in Gegenwart von Alkali ammoniakalische Silberlösung und entfärbte fuchsinschweflige Lösung, was auf einen Aldehyd hinweist. Beim Schütteln mit Natriumbisulfit tritt der Geruch nach Rosenöl, welches zum Theil noch nicht oxydirt war, hervor. Zusammen mit Aldehyd bildet sich eine unbedeutende Quantität einer ölartigen Säure.

Auf diesen vorläufigen Versuch beschränken sich einstweilen unsere Untersuchungen in Betreff der Verwandlung des Roseols in Aldehyd und Säure.

Fassen wir die vorher beschriebenen Resultate unserer Untersuchungen zusammen, nämlich:

a) Die Analysen des Roseols und des ihm entsprechenden Essigäthers.

¹⁾ Das gefundene spec. Gew. scheint etwas zweifelhaft zu sein, da es bedeutend höher ist, als das spec. Gew. aller jetzt bekannten Dekane. Zu unserem Bedauern konnten wir wegen Mangel an Substanz den Versuch nicht wiederholen.

310 Markownikoff u. Reformatsky: Untersuchung

b) Die Molekularrefraction, welche in der Formel des Roseols nur eine Doppelbindung anzeigt.

c) Die Addition von 2 Atomen Brom.

d) Das bei der Oxydation mit Chamäleon erhaltene Glycerin.

e) Das durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln erhaltene negative Resultat bezüglich der Terpene — so lässt dies alles uns zu dem Schlusse kommen, dass der Hauptbestandtheil des Elaeoptens im Rosenöl ein Alkohol der Formel $C_{10}H_{20}O$ ist. Dieser gehört zu der Reihe des Allylalkohols und ist mit den zwei bekannten ungesättigten Alkoholen $C_{10}H_{20}O$ isomer, namentlich mit Allyldipropylcarbinol, Siedep. 192° , und Allyldipseudopropylcarbinol, Siedep. 169° — 171° . Die höhere Siedetemperatur des Roseols erklärt sich durch seine Zugehörigkeit zu den primären Alkoholen. Ueber dessen Structur erscheint uns vor der Hand jedes Urtheil als verfrüht. Seine Isomerie mit dem Menthol ist ganz anderer Art. Das Roseol steht jedoch, seinem Siedepunkte nach, dem Menthol viel näher (212°), als seinen oben genannten Isomeren, was übrigens begreiflich erscheint, wenn man bedenkt, dass die Siedepunkte der Naphtene dem Siedepunkte der ihnen entsprechenden Paraffine nahe stehen. Das Menthol, als secundäres Naphtenol, muss einen niedrigeren Siedepunkt haben, als der ihm entsprechende primäre Alkohol der Olefinreihe.

Die angeführten Resultate bringen das Rosenöl in nahe Beziehung zu einigen anderen ätherischen Oelen. In dieser Hinsicht ist die Untersuchung Dodge's¹⁾ über das Oel aus *Andropogon nardus* (Citronellöl) von besonderem Interesse. Gladstone und Wright haben in diesem Oele schon früher einen Körper: $C_{10}H_{16}O$ entdeckt, Dodge bewies seine Aldehydnatur. Durch Reduction desselben erhielt er den Alkohol $C_{10}H_{20}O$ mit Rosengeruch und Siedepunkt 225° — 230° . Ausserdem erwähnt Dodge noch das Vorhandensein im Oel von einer Substanz alkoholischen Charakters, deren Siedep. 222° , und spec. Gew. bei $26,5^{\circ} = 0,8741$ Grm. ist. Dieses Produkt hat auch Rosengeruch und giebt mit Essigsäureanhydrid einen Aether, welcher dem Geruch nach dem Essigäther des Alkohols, der durch Reduction des Aldehyds erhalten wurde, ähnlich ist.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 1889, 7, 456. — Ber. 23, Ref. 175.

Eine dem Citronellaldehyd identische Substanz hat Semmler¹⁾ im Melissenöl entdeckt.

Dem Rosenöl nahestehend erscheint das Geraniol $C_{10}H_{14}O$, welches zwei doppelte Bindungen hat. Auf seine alkoholische Natur und seine Fähigkeit, mit Phosphorsäureanhydrid den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Geranien zu geben, welches für Terpen angesehen wurde, hatten schon längst Jacobsen²⁾ und Gault³⁾ hingewiesen. Die neuesten Forschungen Semmler's⁴⁾ bestätigten die früheren Resultate und bewiesen, dass dieses ein primärer Alkohol ist.

Es würde vielleicht gelingen, das werthvolle Elaeopten des Rosenöls aus dem weit billigeren Melissenöl und Citronellöl, oder auch durch Reduction des Geraniols zu gewinnen.

Bei unseren weiteren Untersuchungen des Roseöls werden wir unter anderem auch dessen Beziehungen zu den genannten Körpern eingehender erklären.

Stearopten.

Die Mittel, welche wir zur Absonderung des Stearoptens aus dem Rosenöl angewandt haben, wurden schon zu Anfang dieser Mittheilung beschrieben. Aus 50 Grm. Oel Nr. 1 wurden 10 Grm., d. h. 20% Stearopten erhalten. Zur Reinigung wurde es mehrmals aus heissem 98procent. Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt; dann wurde es im Exsiccator über Schwefelsäure und nachher auf dem Wasserbade getrocknet; doch lässt man die letzte Operation nicht lange dauern, da der Kohlenwasserstoff, wie wir durch wiederholtes Wiegen constatirten, sich dabei nach und nach verflüchtigte. Der Schmelzpunkt des Stearoptens blieb sowohl vor dem Trocknen auf dem Wasserbade, sowie auch nachher, unverändert $36,5^{\circ}$ — $36,8^{\circ}$, die Erstarrungstemperatur 34° ; Siedep. 350° — 380° .

Analyse:

1. 0,1860 Grm. Substanz gaben 0,5764 Grm. CO_2 u. 0,2538 Grm. H_2O .
2. 0,1850 Grm. Substanz gaben 0,5766 Grm. CO_2 u. 0,2520 Grm. H_2O .

¹⁾ Ber. 24, 201.

²⁾ Ann. Chem. 157, 232.

³⁾ Jahresber. 1879, 941.

⁴⁾ Ber. 23 u. 24.

312 Markownikoff u. Reformatzky: Untersuchung

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{16}H_{34}$:
C	84,52	85,00	84,95 °
H	15,16	15,13	15,05 „

Bestimmung des Molekulargewichts nach Raoult mit Anwendung von Benzol als Lösungsmittel:

Gewicht des Benzols	9,5720 Grm.	} Die Temperatur sank auf
„ der Substanz	0,1546 „	

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{34}$:
M	226	226.

Aus diesen Daten folgt unzweifelhaft, dass das Stearopten ein gesättigter Kohlenwasserstoff der fetten Reihe ist und dass er die Formel $C_{16}H_{34}$ hat. Dem Aussehen nach sind es weisse, glänzende, krystallinische Tafeln, welche geruchlos sind. Beim Drücken kleben sie sich leicht zusammen und sind dann dem erwärmten Paraffin ähnlich. Ausserdem enthält das Stearopten nur wenig andere Kohlenwasserstoffe, da die aus der ersten Mutterlauge erhaltenen Krystalle fast denselben Schmelzpunkt wie das Hauptprodukt besaßen, 35° — $35,5^{\circ}$.

Zum Schluss wollen wir noch kurz des deutschen Rosenöls erwähnen, das in den letzten Jahren im Handel erschien. Eine Probe dieses Oels, die uns aus guter Quelle zukam, unterschied sich vom bulgarischen durch etwas dunklere Färbung und hauptsächlich durch grösseren Gehalt an Stearopten, welches den Schmelzpunkt des Oels auf 30° erhöht. Da aber das Stearopten ein ganz überflüssiger Bestandtheil ist, so ist es wohl begreiflich, dass der grössere Gehalt daran den Werth des Produktes nur erniedrigen kann.

Zur Zeit, da wir unsere Untersuchungen begonnen haben, erschien, wie oben erwähnt, die vorläufige Mittheilung Poleck's¹⁾ über Eckart's Arbeit in Betreff des Rosenöls, später die Dissertation des Letzteren. Da aber seine Resultate den unsrigen widersprechen, so müssen wir auf dieselben etwas näher eingehen. Die Resultate der Mittheilung Poleck's sind in der Dissertation nicht überall gleichlautend, deswegen werden wir uns an diese halten, da sie die letzte Publication ist.²⁾

¹⁾ Ber. 23, 3554.

²⁾ Zuvor muss bemerkt werden, dass das von Eckart unter dem Namen „türkisches“ Rosenöl untersuchte Produkt auch zu den bulgari-

Eckart ist der Meinung, dass der Hauptbestandtheil des deutschen sowie des bulgarischen Oels ein Alkohol von der Formel $C_{10}H_{16}O$ ist, welcher zwei doppelte Bindungen enthält und vom Verfasser Rodinol benannt worden ist. Seine Schlüsse zieht Eckart aus den Analysen und der Bestimmung der molekularen Refraction. In der That ergeben die meisten seiner Analysen Resultate, welche der Formel $C_{10}H_{14}O$ nahe stehen. Eckart destillirte sein Rosenöl unter vermindertem Drucke und alle die Analysen, welche er für befriedigende hält, wurden mit Produkten der einmaligen Destillation vorgenommen, und dazu noch ohne Dephlegmator. Die ersten zwei Analysen beziehen sich auf eine unter dem Druck von 18 Mm. bei 109° — 121° siedende Substanz, welche bei der Destillation des deutschen Rosenöls, ohne vorhergehende Ausscheidung von Stearopten, erhalten worden ist. Mehr Vertrauen erwecken die zwei Analysen eines Produktes, das aus Kasanlyk'schem Rosenöl unter 12 Mm. Druck bei 112° — 114° siedete; aber auch in diesem Falle wurde die Substanz nur einmal destillirt. In allen den wenigen Fällen, wo das Produkt nach zweimaliger Destillation analysirt wurde, d. h. mehr Bürgschaft in Betreff der Reinheit bot, ergaben sich Resultate, die nicht mehr der Formel $C_{10}H_{14}O$ entsprechen. Die Fraction 110° — 115° unter 18 Mm. Druck aus deutschem Rosenöl hat z. B. folgende Zahlen gegeben:

Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	$C_{10}H_{14}O$:	$C_{10}H_{16}O$:
C	76,31	76,40	77,92	76,92%
H	11,59	11,78	11,68	11,62 „

Ebenso ergab das Produkt der zweiten Destillation des Kasanlyk'schen Rosenöls unter 14 Mm. Druck die Fraction 114° — 117° , welche bei der Verbrennung $C = 76,89\%$, $H = 11,48\%$ gab. Nach dem Gehalte an Kohlenstoff entsprechen die drei angeführten Analysen der Formel $C_{10}H_{20}O$.

Die ungenügende Uebereinstimmung dieser Analysen mit der Formel $C_{10}H_{14}O$ sucht Eckart „durch die leichte Zersetzbarkeit der Substanz bei der Destillation und dessen Oxydationsfähigkeit zu rechtfertigen.“ Wir

schen gehört, da Kasanlyk, woher sein Material stammte, sich in Bulgarien befindet.

konnten aber keine Zersetzbarkeit bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, sogar mit einem Dephlegmator, bemerken; in geringer Quantität bildeten sich nur Produkte der Oxydation, die aber viel höher sieden. Die von ihm angenommene Formel $C_{10}H_{18}O$ sucht Eckart auch durch die Bestimmungen der Molekularrefraction zu bestätigen. Es ist ja aber bekannt, dass solche Messungen nur dann Vertrauen einflüssen, wenn sie mit vollständig reinen Substanzen ausgeführt werden, was hier kaum der Fall war. Ausserdem muss man in Betracht ziehen, dass der Unterschied zwischen den theoretischen Molekularrefractionen für die Formeln $C_{10}H_{20}O$ $\overline{\text{F}}$ und $C_{10}H_{18}O$ $\overline{\text{F}}$ so unbedeutend ist, dass er nicht zur Entscheidung der Frage benutzt werden kann. Jedenfalls ist kein Grund vorhanden, aus den von Eckart gefundenen Werthen 49,28; 48,97; 48,98 den Schluss zu ziehen, dass sein Rodinol die Formel $C_{10}H_{18}O$ besitzt, da die von ihm mit Hilfe von Brühl's Zahlen berechneten Werthe $R_{\alpha} = 48,96$ ($C_{10}H_{20}O$) und 48,66 ($C_{10}H_{18}O$) mehr für die erste Formel sprechen. Es muss noch bemerkt werden, dass Eckart alle seine Messungen mit Sonnenlicht ausgeführt hatte, für die Rechnungen benutzt er aber die Zahlen, welche für H_{α} berechnet sind.

Schliesslich müssen wir unsere Aufmerksamkeit noch auf das Ausgangsmaterial Eckart's lenken. Sein Elaeopten des Kasanlyk'schen Rosenöls konnte ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Drucke nicht destillirt werden. Er sagt: „Dasselbe verdunstete unter fortwährendem Steigen der Temperatur von 110° — 198° , dann trat Zersetzung ein“ (S. 12).

Da wir bei keinem von den drei untersuchten Mustern eine solche Zersetzung beobachtet haben, so kann man annehmen, dass das von Eckart untersuchte Oel nicht rein war. Vielleicht hatte Eckart mit einem Präparat zu thun, welches lange Zeit unter ungünstigen Bedingungen aufbewahrt wurde, wobei eine starke Oxydation stattfinden konnte.

Man darf auch nicht die mannigfaltigen Verfälschungen, denen das Rosenöl grösstentheils unterliegt, ausser Acht lassen, da sogar in Konstantinopel vollkommen reines Oel schwer zu finden ist.

Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom;

von

W. Vaubel.

II.¹⁾

In dem ersten Theile dieser Arbeit wurde das Verhalten von Anilin, Toluidinen und Phenylendiaminen gegen nascirendes Brom behandelt. Dabei galt in Betreff der Anzahl und Stellung der aufgenommenen Bromatome der Satz, dass dieselben in Ortho- und Parastellung zur Amidogruppe eintreten. Es war nun von Interesse, auch das Verhalten von in der Amidogruppe substituirten Benzolderivaten unter gleichen Umständen kennen zu lernen, und wurden deshalb Monoalkylaniline, Di-alkylaniline und Acetamidoverbindungen in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Monomethyl- und Monoäthylanilin nehmen unter in I erwähnten Bedingungen drei Atome Brom auf, die sich natürlich in Ortho- und Parastellung zur Amidogruppe begeben, und zwar erfolgt die Aufnahme ganz glatt.

Diphenylamin nimmt langsam vier Atome Brom auf. Es muss immer ein Ueberschuss von Brom vorhanden sein, bevor weitere Substituierung erfolgt.

Dimethylanilin nimmt nur zwei Atome Brom und zwar ziemlich rasch auf, wenn auch das zweite etwas langsamer als das erste.

Bei dem Diäthylanilin, welches ebenfalls nur zwei Atome Brom substituiert, erfolgt die Aufnahme des zweiten Bromatoms viel langsamer als beim Dimethylanilin. Die zwei letzten Verbindungen verhalten sich also wie zwei Orthotoluidine.

Ein umgekehrtes Verhalten wurde von Weinberg²⁾ und von Rosenstiehl³⁾ in Betreff alkylirter Orthotoluidine, resp.

¹⁾ Vergl. dies. Journ. (2) 48, 75.

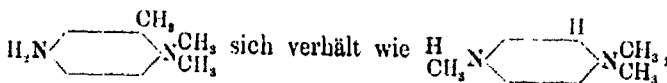
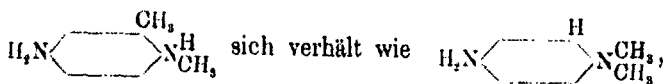
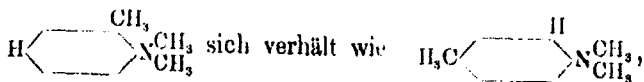
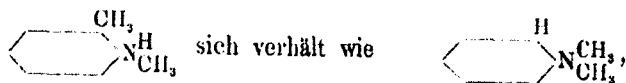
²⁾ Weinberg, Ber. (1892) 25, 1610.

³⁾ Rosenstiehl, Compt. rend. 115. 150—182; Ber. (1892) 25, 728.

316 Vaubel: Ueb. das Verh. einiger Benzolderivate etc.

Paramidoorthotoluidine beobachtet, worüber folgender Maassen berichtet wird:

„Da in gewissen Reactionen



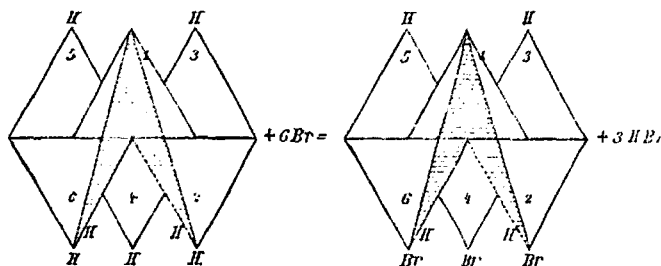
so kann man die folgende Regel aufstellen: Die in Ortho-
stellung zum Stickstoffatom befindliche Methylgruppe verleiht
einem secundären Amin gewisse Eigenschaften der tertiären,
einem tertiären mit freier Parastellung die Eigenschaften eines
parasubstituirtenamins, einem paramidirten tertiären Amin
die Eigenschaften eines asymmetrischen alkylirten Diamins.“

Etwas abweichend von dem Verhalten der Alkylanilide
erweist sich das des Acetanilids und der Acettoluide gegen
nascirendes Brom. Ersteres nimmt ein Atom Brom auf und
zwar nachgewiesener Maassen in Parastellung. Aehnlich wird
sich das Metacettoluid verhalten, da ja die Ortho- und Para-
stellungen wie bei dem Acetanilid unbesetzt sind. Dagegen
nehmen Ortho- und Paracettoluid ebenfalls ein Atom Brom
auf und zwar in der Para-, resp. Orthostellung zur Amido-
gruppe.

Wie erklärt sich nun dieses eigenthümliche Verhalten der
alkylirten und acetylirten Amidverbindungen des Benzols?

Nach unserem Schema stehen sich die Metakohlenstoff-
atome am nächsten, man könnte deshalb erwarten, dass hier
viel eher eine Bromaufnahme bei den Amidobenzolen erfolgen
könne als in Ortho- und Parastellung, wenn wir die Annahme
machen, dass die Bromatome durch die Amidogruppe ange-
zogen werden. Eine derartige Annahme hat ja viel Wahr-

scheinlichkeit für sich. Dem widerspricht aber die Thatsache, dass die Substituierung in Ortho- und Parastellung stattfindet, und wir haben oben gezeigt, dass die Metastellungen geradezu geschützt werden gegen die Bromaufnahme. Eine Erklärung dieser Gegensätze, hier der nur in Ortho- und Parastellung vorhandenen Substituierbarkeit von Brom, dort der so oft beobachteten Anziehung zwischen Amidogruppe und Brom giebt uns ebenfalls unsere Benzolconfiguration, wenn wir nur eine etwas weitergehende Annahme in Betreff der Lagerung der Amidogruppe machen wollen. Dieser Gruppe ist die Möglichkeit gegeben, um die Ecke des mit ihr verbundenen Kohlenstoffatoms hin und her zu schwingen. Jedoch kann sie auch, ob unter dem Einflusse des Broms oder auch ohne dies, eine derartige Lage einnehmen, dass sie den Ortho- und Parakohlenstoffatomen möglichst nahe kommt. Dies geschieht z. B. beim Anilin durch Annahme folgender Lagerung:



Hierbei berühren sich die Enden des (schraffirt gezeichneten) Stickstoffatoms und die an Wasserstoff gebundenen Ecken der orthoständigen Kohlenstoffatome fast oder in Wirklichkeit, da nach unserer früheren Annahme dem Stickstoffatome diese Dimensionen zukommen. Durch die Voraussetzung einer derartigen Lagerung der Amidogruppe finden die oben erwähnten anscheinend vorhandenen Gegensätze ihre Erledigung. Auch wird hierdurch das ohne derartige Annahmen auffallende Verhalten der Alkyl- und Acetamidverbindungen vollständig aufgeklärt.

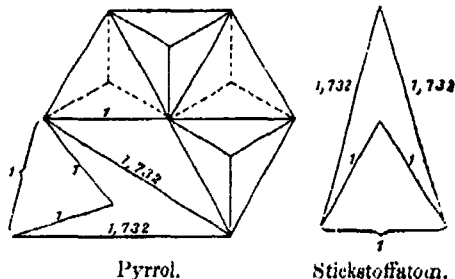
Bei der Betrachtung derjenigen Benzolderivate, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, Stickstoff und

Schwefel enthalten, ist es nöthig in Betreff gewisser Eigenschaften dieser Elemente einige Annahmen zu machen, immer vorausgesetzt, dass unsere Benzolconfiguration der Wahrscheinlichkeit entspricht. In diesem Falle müssen für die oben erwähnten Elemente, da sie in den vom Benzolkern sich ableitenden Gebilden häufig ein oder mehrere Kohlenstoffatome ersetzen können oder unter Berücksichtigung anderer Kohlenstoffverbindungen mit diesen Elementen folgende Annahmen gemacht werden:

a) Die Entfernung der Valenzpunkte des Sauerstoffatoms entspricht der Länge einer Tetraëderkante des Kohlenstoffatoms, da es mit diesem Bindungen wie $C = O$ eingehen kann.

b) Das Gleiche ist bei dem Schwefelatom der Fall, da die Verbindung $S = C = S$ bekannt ist.

c) Das Stickstoffatom zeigt dieselbe Eigenschaft, da es im Pyridinkerne ein Kohlenstoffatom vertritt; ausserdem muss eine andere Entfernung zweier Valenzpunkte 1,732 Mal so gross sein, als eine Kante des Kohlenstofftetraëders, da es im Pyrrol an Stelle von zwei Kohlenstoffatomen tritt (s. Fig.). Es möge mir deshalb



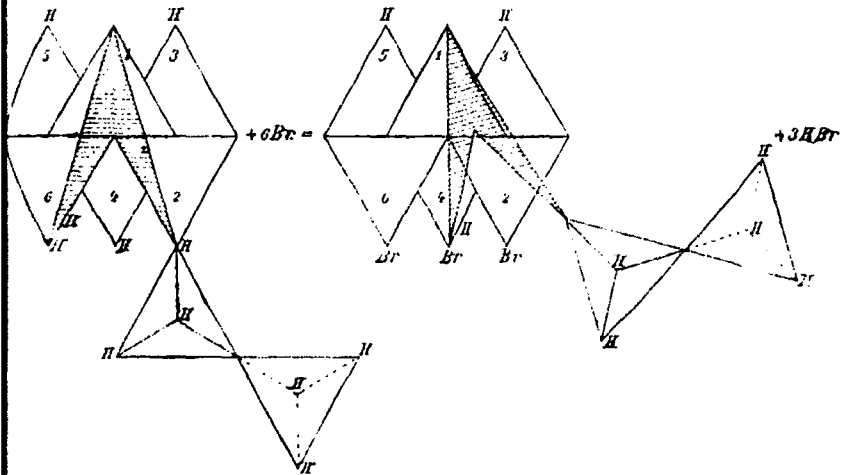
erlaubt sein, für das Stickstoffatom obenstehendes, von mir schon früher gegebenes¹⁾ Schema anzunehmen, für welches vorerst nur obige Voraussetzungen gelten sollen.

Hinsichtlich dieser Annahmen dürfte mir wohl kaum der Vorwurf gemacht werden können, dass dieselben zu weitgehende seien. Es sind dies nur die Folgerungen, die sich unter der Voraussetzung der Richtigkeit unserer Benzolconfiguration ergeben, und die bei einer tiefer gehenden Betrachtung nicht umgangen werden können.

¹⁾ Vergl. Vaubel, das Stickstoffatom. Barth, Leipzig 1891.

a) Monomethylanilin und Monoäthylanilin.

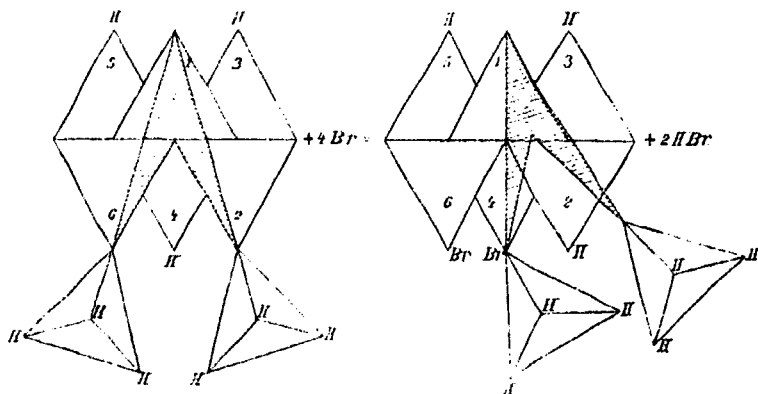
Diese Verbindungen nehmen drei Atome Brom auf. Hier lagert sich bei dem Monoäthylanilin die Aethylgruppe so zur Seite, dass sie die Bromaufnahme bei den orthoständigen Kohlenstoffatomen nicht verhindert. In der Figur ist auch die Amidogruppe in seitlicher Lage gezeichnet, doch geschah dies nur im Interesse der Uebersichtlichkeit der Zeichnung.



b) Dimethyl- und Diäthylanilin.

Beide nehmen je zwei Atome Brom auf. Hier ist es den Methyl-, resp. Aethylgruppen nicht möglich eine derartige Lage einzunehmen, dass beide orthoständige Kohlenstoffatome Brom aufnehmen können. Vielmehr wird nach erfolgter Bromaufnahme an eines der orthoständigen Kohlenstoffatome die eine der Methyl-, resp. Aethylgruppen durch das betreffende Bromatom so vor das zweite orthoständige Kohlenstoffatom gedrängt, dass es unmöglich ist, dort Brom zu substituieren; es sei denn, dass die Amidogruppe eine ganz andere Lage einnehmen würde, wodurch jedoch auch die orientirende Wirkung der Amidogruppe hinsichtlich der Bromaufnahme in die Ortho- und Parastellungen wegfallen würde.

In ähnlicher Weise würde der Bromirungsvorgang bei dem Diäthylanilin aufzufassen sein, wobei die schwerfälligere Bewegung der Aethylgruppe die Ursache der schwierigen Aufnahme des zweiten Bromatoms sein wird.



Auch die von Weinberg und von Rosenstiehl gefundenen Thatsachen finden hierdurch leicht eine ungezwungene Erklärung. Die Enden des Stickstoffatoms, d. h. die an Wasserstoff gebundenen Valenzpunkte kommen den orthoständigen Kohlenstoffatomen so nahe, dass eine dort befindliche Methylgruppe leicht in der Art wirken kann, als sei sie mit dem Stickstoffatom selbst verknüpft. Befindet sich dagegen, wie bei Dimethylorthotoluidin, eine Methylgruppe in Orthostellung zu der dimethylirten Amidogruppe, so wird die Methylgruppe derart aus ihrer Mittellage abgelenkt, dass sie in ihrer Wirkung sich wie eine paraständige Methylgruppe verhält, das Dimethylorthotoluidin also in seinen Eigenschaften dem Dimethylparatoluidin gleichkommt.

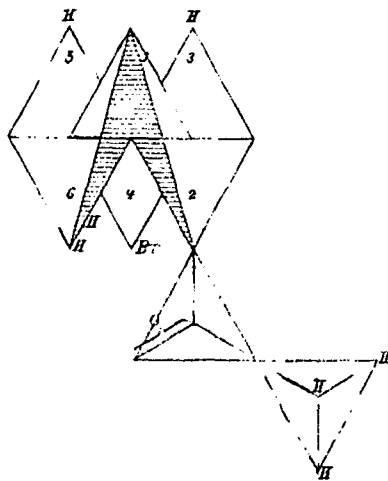
Befindet sich dagegen eine Amidogruppe in der Parastellung, wie beim Paramidodimethylorthotoluidin, so wird die Methylgruppe des orthoständigen Kohlenstoffatoms sich einer der an Wasserstoff gebundenen Ecken der paraständigen Amidogruppe so weit nähern, dass dieselbe methylirt zu sein scheint. Durch eine kleine Aenderung in der Lage des paraständigen Stickstoffatoms lässt sich das leicht erreichen.

An dieser Stelle dürfte auch die Hofmann'sche Synthese aromatischer Amine zu erwähnen sein, bei der sich in der Amidogruppe alkylierte aromatische Amine in der Weise umlagern, dass die Alkylreste mit Wasserstoffatomen aus dem aromatischen Kern den Platz tauschen. Die Ersetzung der Wasserstoffatome findet in ganz gesetzmässiger Weise statt. Ist die Parastellung zur Amidogruppe frei, so tritt zunächst hier Alkylierung ein; anderenfalls werden Wasserstoffatome in Orthostellung zur Amidogruppe substituiert. Wasserstoffatome in Metastellung sind nicht zur Wanderung befähigt. Die Erklärung dieser Thatsachen dürfte durch obige Auseinandersetzungen ebenfalls gegeben sein.

c) Acetanilid.

Dasselbe nimmt nur ein Atom Brom auf und zwar in Parastellung zu der Amidogruppe. Es werden also hier die beiden orthoständigen Kohlenstoffatome durch die Gruppe

CH_3CO in Betreff der Bromaufnahme geschützt. Die Einwirkung der CH_3CO -Gruppe auf das eine orthoständige Kohlenstoffatom ist klar ersichtlich. Es wäre nun allerdings die Möglichkeit vorhanden, dass diese Gruppe ebenso zur Seite bewegt werden könne bei der Bromaufnahme, wie die Aethylgruppe beim Monoäthylanilin. Hier ist jedoch ausser der Masse des Sauerstoff-



atoms auch noch dessen Wirkung auf das Wasserstoffatom der Imidgruppe in Betracht zu ziehen, von welcher es eine starke Anziehung erleiden wird. Durch diese Annahme ist nicht nur die Unmöglichkeit der Wegbewegung der CH_3CO -Gruppe zu Gunsten der Bromaufnahme in das eine orthoständige Kohlenstoffatom dargethan, sondern auch der Einfluss auf das zweite orthoständige Kohlenstoffatom erklärt.

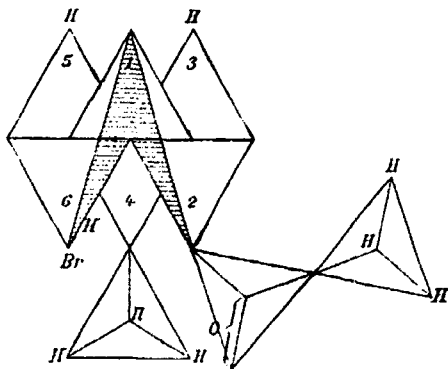
Wie schon beim Monoäthylanilin angegeben wurde, ist die oben in der Zeichnung angenommene seitliche Lagerung des Stickstoffatoms als im Interesse der Uebersichtlichkeit der Figur anzusehen. Denn durch eine derartige Annahme für die thatsächlichen Verhältnisse wäre der Einfluss der Amidogruppe wohl ein ganz anderer. Wir werden späterhin Gelegenheit haben, einen solchen Fall näher zu beleuchten, bei dem wir durch die Umstände gezwungen sind, eine derartige Annahme zu machen und bei dem sich der Einfluss der Amidogruppe in entsprechend veränderter Weise zeigt.

d) Acetorthotoluid.

Dasselbe nimmt, wie auch zu erwarten war, ein Atom Brom in Parastellung zur Amidogruppe auf. Die Erklärung bietet keine Schwierigkeiten.

e) Acetparatoluid.

Diese Acetverbindung nimmt wider Erwarten ein Atom Brom in Orthostellung zur Amidogruppe auf. Jedoch erklärt



sich dieses Verhalten sehr leicht nach den von uns gemachten Voraussetzungen, ja es ist sogar dieses anscheinend auffallende Verhalten des Acetparatoluids als Bestätigung der Richtigkeit der von uns gemachten Annahmen anzusehen. Durch die Methylgruppe des zur

Amidogruppe paraständigen Kohlenstoffatoms wird nämlich der Einfluss der CH_3CO -Gruppe auf das zweite orthoständige Kohlenstoffatom aufgehoben, indem diese Gruppe dadurch zur Seite gedrängt wird. Es ist also das eine orthoständige Kohlenstoffatom in der Lage, Brom aufzunehmen, wie es die obige Zeichnung zeigt.

Oxydation und Constitution der Erucasäure;

von

M. Fileti und G. Ponzio.

In einer vorläufigen Mittheilung, die wir vor einigen Monaten in Folge des von Grossmann'schen Versuches: „Ueber die Oxydationsprodukte der Behenolsäure“¹⁾ in diesem Journal veröffentlichten, haben wir über die Ergebnisse berichtet, die wir bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Erucasäure erhalten haben. Wir beschreiben jetzt ausführlich die von uns ausgeführten Versuche; wir bemerken zunächst, dass wir bis jetzt noch nicht mit der Dissertation bekannt sind, welche in der von Grossmann'schen Arbeit erwähnt ist.

Haussknecht behandelte in der Wärme Behenolsäure mit rauchender Salpetersäure²⁾ und erhielt, neben Dioxy-behenolsäure (Behenoxylsäure) $C_{22}H_{40}O_4$, Brassylsäure, welcher er die Formel $C_{11}H_{20}O_4$ zuschreibt, und Brassylaldehydsäure $C_{11}H_{20}O_3$.

Wir hatten uns vorgenommen, die Haussknecht'sche Untersuchung (welche kürzlich von Grossmann der Revision unterwarf a. a. O.) zu wiederholen, nach wenigen Versuchen aber zogen wir vor, die Einwirkung der Salpetersäure auf Erucasäure zu studiren.

Die Bedingungen, unter denen wir arbeiteten, sind etwas verschieden von denen, die Haussknecht eingehalten hat: 10 Grm. Erucasäure werden nach und nach zu 200 Grm. Salpetersäure ($D = 1,48$ bei gewöhnlicher Temperatur hinzugefügt; der Kolben wird dann in Wasser von 70° untergetaucht, wobei die Erucasäure schmilzt und sich allmählich unter Entwicklung rother Dämpfe löst. Die Einwirkung der Wärme soll nicht mehr als 3 oder 4 Minuten dauern, die klare Flüssigkeit wird dann in viel kaltes Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag mit Wasser gewaschen und im Wasserdampfströme abdestillirt. In der Vorlage sammelt sich

¹⁾ Ber. (1893), 26, 839.

²⁾ Ann. Chem. (1867), 143, 45.

so eine Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und 20% der angewandten Erucasäure ausmacht, während im Kolben eine gelbe Flüssigkeit zurückbleibt, die beim Erkalten erstarrt und 65% der verbrauchten Säure beträgt.

Der mit Wasserdampf flüchtige Theil.

Wenn man das Destillat mit Aether extrahirt und letzteren verdampft, so bleibt eine gelbe Flüssigkeit zurück, welche aus einer Mischung von Nonylsäure und einer sehr kleinen Menge Dinitrononan besteht. Um diese zwei Körper zu trennen, wird das Destillat in Alkohol gelöst, die Lösung mit Ammoniak stark alkalisch gemacht (wobei die Flüssigkeit eine sehr intensive gelbe Farbe annimmt), und die Nonylsäure mit einer alkoholischen Lösung von Calciumchlorid gefällt. Aus den Mutterlaugen lässt sich durch Concentriren noch eine kleine Menge nonylsaurer Calcium gewinnen. Das so erhaltene Calciumsalz ist gelb gefärbt; um es zu reinigen, kocht man es mit wenig Alkohol und filtrirt die Lösung nach dem Erkalten. Diese Behandlung kann einige Male wiederholt werden, und schliesslich, um ein ganz reines Produkt zu erhalten, kann das Salz aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Nonylsäure. — Um die Nonylsäure zu gewinnen, suspendirt man das Calciumsalz in Wasser, fügt etwas Aether hinzu, und zersetzt mit verdünnter Salzsäure. Die aus der ätherischen, mit entwässertem Glaubersalz getrockneten Lösung durch Verdunsten erhaltene Nonylsäure (Pelargonsäure) siedet bei 181° (i. D.) unter 60 Mm. Druck; bei 730 Mm. Druck siedet sie zwischen 249° und 251°. Nach Krafft¹⁾ siedet die Nonylsäure unter 100 Mm. Druck bei 186°; unter 760 Mm. Druck bei 253°—254°. Die von uns erhaltene Nonylsäure ist ganz rein, wenn sie, wie oben angeführt, aus dem wiederholt umkrystallisirten Calciumsalz stammt; ihr Schmelzpunkt wurde bei +10° gefunden, während Krafft (a. a. O.) und Zincke und Franchimont²⁾ 12,5° angeben.

Analyse:

	Berechnet für C ₉ H ₁₇ O ₂ :	Gefunden:
C	68,35	68,09 %
H	11,39	11,39 „

¹⁾ Ber. (1882), 15, 1692.

²⁾ Ann. Chem. (1872), 164, 335.

Wir haben indessen die Gelegenheit benutzt, die Dampfdichtebestimmung der Nonylsäure nach der Meyer'schen Methode zu bestimmen, was bis jetzt noch nicht ausgeführt worden war. Es scheint, dass die Nonylsäure ganz wie Essigsäure und Ameisensäure sich verhält, d. h. dass ihre Dampfdichte mit Zunahme der Temperatur sich verringert, und dass die normale Dampfdichte bei einer Temperatur, welche sehr weit von der Siedetemperatur liegt, zu erhalten ist. Unsere Versuche wurden in einer Wasserstoffatmosphäre (was nach Demuth und Meyer¹⁾ die Verwandlung der Substanz in Dampf so erleichtert, dass man bei 30° oder 40° unter der Siedetemperatur arbeiten kann) und in Bädern von Isoamylbenzoat (261°) und von Diphenylamin (305°) ausgeführt:

Dampf von:	Substanz:	Dichte:	Mol.-Gew.:
Isoamylbenzoat	0,0587	6,07	175,2
Diphenylamin	0,0616	5,76	166,2
„	0,0610	5,76	166,2.

Das Molekulargewicht, nach der Formel $C_9H_{15}O_2$ berechnet, ist 158 und die Dampfdichte 5,47. Aus den gefundenen Zahlen ergibt sich daher, dass die Dampfdichte mit dem Steigen der Temperatur abnimmt und dass man, um die theoretische Dampfdichte zu erzielen, bei noch höherer Temperatur arbeiten muss.

Ausserdem wurde die Nonylsäure durch ihre Salze und Amide charakterisirt. Wir fügen Folgendes dem, was sich schon in der Literatur findet, hinzu.

Das Calciumsalz krystallisirt aus Wasser und Alkohol mit 1 Mol. Wasser, das bei 100° abgeht.

Geunden: H_2O 4,51 % und 4,44 %; Ca 10,74 % und 11,02 %.

Berechnet: 4,81 % und 10,75 %.

Zincke und Franchimont²⁾ sagen, dass nonylsaurer Calcium wasserfrei sei; um das zu erklären, haben wir auch das Calciumsalz aus Nonylsäure (von Kahlbaum bezogen) dargestellt und ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser darin gefunden.

Das Magnesiumsalz enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser; in Alkohol ist es sehr löslich, in kaltem und warmem Wasser wenig löslich.

Geunden: H_2O 14,42 %, Mg 6,29 %; Ber. 14,27 % und 6,57 %.

¹⁾ Ber. (1890), 23, 311.

²⁾ Ann. Chem. (1872), 164, 336.

Die Baryum-, Kupfer- und Zinksalze stimmen mit den von Zincke und Franchimont beschriebenen überein. Das Cadmiumsalz schmilzt bei 91° — 92° und nicht bei 96° .

Das Amid, aus Nonylchlorid (in ätherischer Lösung) und trucknem Ammoniak erhalten, ist löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 99° und ist identisch mit dem, welches Hofmann¹⁾ aus nonylsaurem Ammonium dargestellt hat.

Dinitrononan. — Die ammoniakalisch-alkoholischen Mutterlaugen, aus welchen das nonylsaure Calcium abgetrennt worden ist, werden durch Destillation concentrirt, solange der übergehende Alkohol farblos bleibt; wenn man mit dem Destilliren fortfährt, bis die Flüssigkeit kein freies Ammoniak mehr enthält, wird das Ammoniumsalz des Dinitrononans zersetzt und das Nitroprodukt geht mit den Alkoholdämpfen in die Vorlage über, wobei die destillierte Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich noch ein wenig nonylsaures Calcium ab; man entfernt letzteres durch Filtration und fährt mit der Destillation fort. Auf diese Weise erhält man ein Destillat, in dessen Lösung Spuren von Dinitrononan in Form von Ammoniumsalz²⁾ enthalten sind; in dem Rückstande bleibt das Dinitrononan in Form von Salzen und kleine Mengen Nonylsäure. Dieser Rückstand wird mit Salzsäure übersättigt und mit Wasserdampf abdestillirt; die übergegangene Flüssigkeit, mit Kalilauge behandelt, lässt das Kaliumsalz der Dinitroverbindung in gelben, wenig löslichen Blättchen ausfallen (aus der Mutterlauge lässt sich durch Concentriren noch ein wenig Kaliumsalz gewinnen), während in der Lösung nonylsaures Kalium zurückbleibt. Um aus dem Kaliumsalz die Dinitroverbindung frei zu machen, krystallisirt man ersteres aus Wasser und zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure; die Dinitroverbindung wird dann mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, und nach dem Verjagen des Aethers der flüssige Rest über Schwefelsäure im Vacuum der Verdunstung überlassen.

¹⁾ Ber. (1882) 15, 984.

²⁾ Dasselbe kann durch Hinzufügen einiger Tropfen Kali, nach der Verjagung von Alkohol, als Kaliumsalz erhalten werden.

Analyse:

	Berechnet für $C_9H_{13}N_2O_4$:	Gefunden:
C	49,54	49,48 %
H	8,25	8,51 „

Das Dinitrononan ist eine wenig gelb gefärbte Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von schwachem Geruch; es entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Erucasäure in sehr geringer Menge, ungefähr 0,3% der angewandten Erucasäure.

Das Kaliumsalz ist rein gelb gefärbt; es ist ziemlich löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem und noch weniger in einer Flüssigkeit, welche freies Kaliumhydroxyd enthält. Aus verdünnten Lösungen scheidet es sich in langen, flachen Nadeln ab, aus concentrirten Lösungen in Blättchen. Auch in warmem Alkohol ist das Salz ziemlich, in der Kälte aber weniger löslich; im Kapillarröhrchen erhitzt, schmilzt es bei 164° unter Zersetzung, auf dem Platinblech erwärmt, explodirt es.

Analyse:

	Berechnet für $C_9H_{17}KN_2O_4$:	Gefunden:
K	15,23	15,20 %

Das Ammoniumsalz kann man dadurch erhalten, dass man die Dinitroverbindung mit Ammoniak behandelt, oder der Kaliumsalzlösung Chlorammonium hinzufügt. Es krystallisirt in gelben Blättchen, die bei 129° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser ist es weniger löslich als das Kaliumsalz, und die Lösung zersetzt sich beim Kochen; dies hindert aber nicht, das Salz aus Wasser umzukrystallisiren. Auch bei längerem Stehen an der Luft verliert es kein Ammoniak.

Die von uns erhaltene Dinitroverbindung ist identisch mit der von Chiozza¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Rautenöl erhaltenen; Alexeyeff²⁾ zeigte die besten Bedingungen, um dieselbe darzustellen; Limpach³⁾ erhielt sie in Spuren bei der Oxydation der Stearolsäure mit Salpetersäure, und kürzlich hat von Grossmann⁴⁾ dieselbe unter den Produkten der Reaction von Salpetersäure auf Behenolsäure gefunden. Chiozza und Alexeyeff halten diesen Körper für eine Ver-

¹⁾ Compt. rend. (1852) 35, 797.

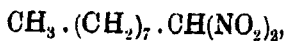
²⁾ Z. Chem. 1865, 736.

³⁾ Ann. Chem. (1877) 190, 300.

⁴⁾ Ber. (1893) 26, 639.

bindung der Pelargonsäure mit Stickstoffoxyd $C_9H_{14}O_2(NO)_2$, Limpach und von Grossmann nennen ihn Nitrosopelargon- säure, obwohl die Zusammensetzung nicht der richtigen Formel entspricht.

Unserer Meinung nach ist der Körper ohne Zweifel Dinitrononan:



wie sich aus seinem, den Dinitroderivaten der aliphatischen Kohlenwasserstoffe gleichen Verhalten, und besonders aus seiner Bildungsweise ergibt. Es ist in der That bekannt, dass eine Darstellungsmethode der Dinitroverbindungen in der Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone besteht; nun ist das Rautenöl, aus welchem Chiozza und Alexeyeff solche Dinitro- verbindung erhielten, gerade ein Methylnonylketon.

Wir behalten uns vor, das Studium dieser Verbindung, die wir aus Rautenöl darstellen werden, näher fortzusetzen.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Theil.

Die im Kolben zurückgebliebene feste Substanz löst man in der Wärme in viel Alkohol; beim Erkalten scheidet sich Arachinsäure aus, welche von geringen Mengen Harz entweder durch Krystallisiren aus Aether, oder durch fractionirte Kry- stallisation aus Alkohol befreit werden kann. Nach mehr- maligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Säure rein, und stellt glänzende Blättchen dar, die bei 75° schmelzen.

Die Substanz verbrennt sehr schwierig, deswegen wurde die Analyse mit einer Mischung von Bleichromat und Kalium- dichromat ausgeführt.

Analyse:

	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$:	Gefunden:
C	76,92	76,62 %
H	12,82	13,19 „

Die so erhaltene Arachinsäure beträgt 6% der ange- wandten Erucasäure; da nun letztere, wie unten gezeigt wird, 1% davon enthielt, so sind bei der Oxydation etwa 5% Arachinsäure entstanden.

Bevor wir aber richtige Werthe für die Analyse erlangten, hielten wir unsere Säure für Behensäure, da ihr Schmelz- punkt fast ganz mit dem für Behensäure geltenden zu

stimmen schien; da diese Säure nach Reimer und Will¹⁾ im Rüböl neben Erucasäure enthalten ist, so war nicht unwahrscheinlich, dass die Behensäure auch in käuflicher Erucasäure enthalten sei. Wir haben daher etwas von der zu unseren Versuchen dienenden Erucasäure der Behandlung unterworfen, welche Reimer und Will zur Isolirung der Behensäure aus Rüböl befolgt hatten, d. h. der fractionirten Fällung mit Zinkacetat; wir erhielten eine bei 75° schmelzende Substanz, welche die von oben genannten Chemikern angegebenen Eigenschaften besass, und 1% der Erucasäure ausmachte. Zu demselben Resultat gelangten wir bequemer durch oftmaliges Ausschütteln der rohen Erucasäure mit wenig Alkohol, in welchem der bei 75° schmelzende Körper ungelöst zurückbleibt.

Bezüglich obigen Schmelzpunktes finden wir in der Literatur Uneinigkeit. Nach Völeker²⁾ schmilzt die Behensäure bei 76°, Reimer und Will³⁾ geben den Schmelzpunkt 75° an, Reychler⁴⁾ 74°—77° und Stolmann und Langbein⁵⁾ 77°—78°. Wie man sieht, sind alle diese Schmelzpunkte dem von uns gefundenen nahe, was uns zu der Vermuthung führte, dass es sich um Behensäure handelte. Diese Voraussetzung wurde noch befestigt durch die Thatsache, dass das Amid aus unserer bei 75° schmelzenden Säure bei 108° schmilzt, während das Arachinamid nach Scheven und Gössmann⁶⁾ bei 98°—99° schmilzt. Behenamid war noch nicht bekannt.

In den letzten Monaten fand Talanzen⁷⁾, dass der richtige Schmelzpunkt der Behensäure 84° ist; es ist daher ausser Zweifel gesetzt, dass unsere Substanz, was auch die Analyse bestätigt, Arachinsäure ist, und ebenfalls Arachinsäure, und nicht Behensäure, ist die in der Erucasäure enthaltene Säure, welche wir nach dem Reimer und Will'schen Verfahren isolirten.

Zur vollständigen Sicherstellung haben wir ferner die

¹⁾ Ber. (1887), 20, 2389.

²⁾ Ann. Chem. (1847), 64, 343.

³⁾ Ber. (1887), 20, 2389.

⁴⁾ Bull. (1889), 1, 297.

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 42, 379.

⁶⁾ Ann. Chem. (1856), 97, 268.

⁷⁾ Centr. (1893), 1, 639.

Amide der Arachin- und Behensäure dargestellt und beide mit den Amidien verglichen, die wir auf identische Weise aus der bei 75° schmelzenden Säure, welche bei der Oxydation der Erucasäure mit Salpetersäure entsteht, und aus derjenigen auch bei 75° schmelzenden, welche wir in roher Erucasäure fanden, erhielten. Diese Prüfung bestätigte, dass die letztgenannten Säuren unzweifelhaft Arachinsäuren und nicht Behensäuren sind.

Arachinamid. Zur Darstellung des Arachinamids wurde eine von Trommsdorff bezogene Säure verwandt, welche aus Erdnussöl gewonnen war; dieselbe wurde aus Alkohol krystallisirt und in Form von silberglänzenden Blättchen, die bei 75° schmolzen, erhalten.

Die so gereinigte Arachinsäure wurde mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid behandelt, das Phosphoroxychlorid durch Erwärmen im Oelbade bei 160° entfernt, und das zurückgebliebene Chlorid, welches nach dem Erkalten zu einer wachsähnlichen, weissen Masse erstarrt, in Aether gelöst; beim Hinzufügen von concentrirter wässriger Ammoniaklösung schied sich sofort das unlösliche Amid ab. — Tassinari¹⁾ war es nicht gelungen, das Chlorid in Amid zu verwandeln.

Das auf diese Weise dargestellte Amid ist unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin; in Alkohol, Aceton und Chloroform löst es sich ziemlich in der Wärme, wenig aber in der Kälte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt es bei 108°. Scheven und Gössmann²⁾ stellten das Arachinamid aus Erdnussöl und Ammoniak dar; sie fanden den Schmelzpunkt 98°—99°.

Analyse:

Berechnet für $C_{19}H_{39}CONH_2$:

N

4,48

Gefunden:

4,58 %.

Behenamid. Die zu unseren Versuchen dienende Behensäure wurde aus Erucasäure (frei von Arachinsäure) nach einem analogen Verfahren dargestellt, wie das von A. Saytzeff³⁾ angewandte, um Dioxystearinsäure in Stearinsäure zu verwandeln und das von M. C. und A. Saytzeff⁴⁾, um die feste Olein-

¹⁾ Gazz. (1878), 8, 307.

²⁾ Ann. Chem. (1856) 97, 262.

³⁾ Dies. Journ. [2] (1886) 33, 308.

⁴⁾ Das. (1888) 37, 276.

säure zu Stearinsäure zu reduciren. Man erwärmt auf dem Wasserbade einige Stunden lang Erucasäure, welche mit der dreifachen Menge ihres Gewichts von mit Wasser befeuchtetem Phosphortrijodid vermischt ist; die entstandene Monojodbehensäure wird dann mit Aether extrahirt, letzterer verdampft, und in alkoholischer Lösung der Reduction (mit granulirtem Zink und Salzsäure) unterworfen. Nachdem der Alkohol entfernt, fügt man etwas Wasser hinzu und erwärmt das Produkt mit einer wässrigen Kalilösung, um etwaige entstandene Aether zu zersetzen. Die aus der alkalischen Lösung freigemachte Behensäure wird aus Alkohol krystallisirt, und bildet glänzende Blättchen, die bei 84° schmelzen.

Aus dieser Behensäure wurde das Amid in ganz analoger Weise wie Arachinamid dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt, stellt dasselbe schöne rhombische Blättchen dar, die bei 111° schmelzen, und den verschiedenen Mitteln gegenüber dieselbe Löslichkeit zeigen wie Arachinamid.

Analyse:

	Berechnet für $C_{11}H_{13} \cdot CONH_2$:	Gefunden:
N	4,15	4,48 %.

Brassylsäure. Aus der alkoholischen Lösung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Produktes, aus dem Arachinsäure abgeschieden war, bleibt nach Verjagen des Alkohols eine feste, gelbe Masse zurück, welche aus unreiner Brassylsäure besteht. Die stickstoffhaltigen Verbindungen, die letzterer beigemischt sind, machen die Reinigung der Brassylsäure zu einer schwierigen Arbeit.

Unter den zahlreichen Methoden, die wir zur Reindarstellung der Brassylsäure anwendeten, geben wir der folgenden den Vorzug.

Die rohe Brassylsäure wird in überschüssiger Kalilauge gelöst, mit Zinkstaub versetzt, und die braunrothe Lösung eine Stunde lang nahe bis zur Siedetemperatur erhitzt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, die Brassylsäure scheidet sich so als ein flockiger, noch etwas gefärbter Niederschlag ab und wird durch Decantiren ausgewaschen. Die Säure hält hartnäckig Wasser zurück, deshalb wird sie sofort in Aether gelöst, und die filtrirte Lösung verdunstet.

Die nach solcher Behandlung erhaltene Brassylsäure ist noch etwas gefärbt, sie enthält aber keinen Stickstoff mehr; um sie ganz zu entfärben, behandelt man mehrmals ihre alkoholische Lösung mit Thierkohle. Nach Verjagen des Alkohols bleibt die Brassylsäure als eine weisse Masse zurück, die jedoch nicht ganz rein ist, da sie bei 108° schmilzt und aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden kann. Die Säure wird dann durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholischen Lösung in den Methyläther übergeführt und das erhaltene Produkt so oft aus einer Mischung gleicher Theile Alkohol und Wasser umkrystallisirt, bis eine Probe, der Verseifung unterworfen, eine Säure liefert, welche aus obigem verdünnten Alkohol sich krystallinisch abscheidet. Erst dann wird der gesammte Methyläther mit kleinem Ueberschuss alkoholischen Kalis verseift, der Alkohol abdestillirt und, nach Hinzufügen von Wasser, die Brassylsäure niedergeschlagen, um aus einer Mischung gleicher Theile Wasser und Alkohol umkrystallisirt zu werden.

Die reine Brassylsäure bildet farblose, flache Nadeln, welche bei 114° schmelzen. In Alkohol, Aether und Chloroform ist sie leicht löslich, Benzol löst sie ziemlich in der Wärme, fast gar nicht in der Kälte. In Petroleumäther ist die Säure unlöslich, in kochendem Wasser löst sie sich wenig und in kaltem noch weniger; 100 Thle. Wasser bei 24° lösen 0,74 Thle. Brassylsäure.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{24}O_4$:	Gefunden:
C	63,93	64,02 %
H	9,83	10,09 „

Für die Brassylsäure hatte Haussknecht¹⁾ die Formel $C_{11}H_{20}O_4$ (welche C = 61,11 und H = 9,26% verlangt) und den Schmelzp. $108,5^{\circ}$ gefunden; augenscheinlich hatte er kein reines Produkt in Händen. von Grossmann (a. a. O.) schreibt derselben die auch von uns angenommene Formel, $C_{13}H_{24}O_4$, zu, giebt ihr aber den Schmelzp. 112° . — Die Ausbeute an Brassylsäure bei obiger Oxydation ist bedeutend.

¹⁾ Ann. Chem (1867) 143, 48.

Der in oben angegebener Weise dargestellte Dimethyläther der Brassylsäure ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; aus einer Mischung gleicher Theile Wasser und Alkohol scheidet er sich in farblosen, glänzenden Blättchen ab, die bei 36° schmelzen. Unter gewöhnlichem Druck destillirt er bei 326° — 328° (i. D.) unzersetzt. Durch alkoholische Kalilösung wird er leicht verseift, mit wässriger Kalilösung geht die Verseifung langsamer vor sich.

Analyse:

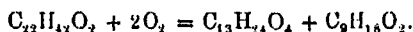
	Berechnet für $C_{11}H_{22}(COOCH_3)_2$:	Gefunden:
C	66,17	66,39 %
H	10,29	10,46 „

Das Amid kann leicht aus dem Säurechlorid erhalten werden, indem man ganz wie bei der Darstellung des Arachin- und Behenamids verfährt. Es ist in Wasser, Aether und Ligroin unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich ziemlich, in kochendem mehr, und scheidet sich beim Erkalten in schönen Nadelchen ab, die bei 177° schmelzen.

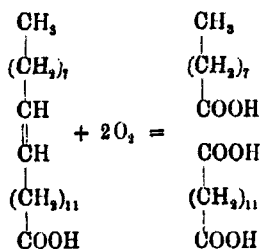
Analyse:

	Berechnet für $C_{11}H_{21}(CONH_2)_2$:	Gefunden:
C	64,46	64,69 %
H	10,74	11,14 „

Die Hauptprodukte, die bei der Oxydation der Erucasäure mit Salpetersäure entstehen, sind daher Brassylsäure $C_{13}H_{24}O_4$ und Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$; ferner entstehen noch Spuren von Dinitrononan und kleine Mengen Arachinsäure. Man muss daher vermuthen, dass die Hauptreaction in einer Spaltung eines Mol. Erucasäure, unter Aufnahme von vier At. Sauerstoff, in 1 Mol. Brassylsäure und 1 Mol. Nonylsäure besteht:

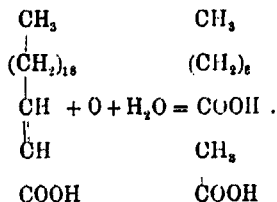


Als Folgerung dieser Reaction muss man annehmen, dass in Erucasäure die doppelte Bindung zwischen dem dreizehnten und vierzehnten Kohlenstoffatome, vom Carboxyl ausgehend, sich findet und solcher Hypothese gemäss die Oxydation folgendermassen verläuft:



Die zweite Reaction, in Folge deren blos 5% der Erucasäure in Arachinsäure übergehen, erfolgt so, dass das Mol. zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatome gespalten wird: von Oxalsäure haben wir jedoch keine Spur gefunden. Nach dieser Thatsache sollte daher die doppelte Bindung in der Erucasäure zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatome sein.

Die bisher der Erucasäure zugeschriebene Formel enthält eben in dieser Stelle die doppelte Bindung, und man hat sie angenommen aus der von Fitz¹⁾ beobachteten Thatsache, dass beim Schmelzen der Erucasäure mit Kali ausschliesslich Arachinsäure und Essigsäure entsteht:



Welche von den beiden Formeln soll nun der Erucasäure zugeschrieben werden? Wir meinen, dass von den beiden Formeln die erste der Erucasäure entspricht. In der That enthalten die bei der Oxydation mit Salpetersäure entstandenen Hauptprodukte das eine 9, das andere 13 Kohlenstoffatome, und die Arachinsäure bildet sich nur in sehr geringer Menge als Nebenprodukt. Zwar geht aus den Produkten des Schmelzens mit Kali, Arachinsäure und Essigsäure, hervor, dass die Spaltung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatome stattfindet, aber, wie bekannt, kann die

¹⁾ Ber. (1871) 4, 442.

doppelte Bindung bei der Einwirkung von Alkalien ihren Platz verändern, was bei Hydromuconsäure, Hydrosorbinsäure u. s. w. der Fall ist. Ferner wird Erucasäure in alkoholischer Lösung auch bei längerem Kochen mit Natriumamalgam (ebenso mit Natrium)¹⁾ nicht reducirt, während die Reduction, wenn die doppelte Bindung in den Stellungen $\alpha\beta$ läge, mehr oder weniger leicht stattfinden sollte.²⁾

Wir hatten eben die vorliegende Mittheilung geschrieben, als uns (am 29. Juli) das 13. Heft der Berichte, in welchem eine Angabe von Baruch über die Constitution der Behenolsäure enthalten ist, zukam. Diese Arbeit liefert uns den deutlichsten Beweis für die Richtigkeit der von uns für die Erucasäure angenommenen Formel, da die Entstehung von Nonylsäure und Amidotridecylsäure aus dem Umsetzungsprodukt, welches nach der Beckmann'schen Reaction aus dem Oxim der Oxybrassidinsäure (richtiger Oxybehensäure, siehe folgende Abhandlung) $C_{22}H_{43}NO_3$ durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entsteht, erwiesen wird. Diese Zersetzung scheint uns das Problem über die Constitution der Behenolsäure, und daher auch der Erucasäure, zu lösen.

Wir wollen jedoch bemerken, dass wir, und nicht von Grossmann zuerst die doppelte Bindung in der Erucasäure (daher in der Behenolsäure die dreifache Bindung) zwischen dem 13. und 14. Kohlenstoffatom vom Carboxyl ausgehend³⁾ angenommen haben. Von Grossmann sagt in der That nicht (wie Baruch irriger Weise S. 1869 schreibt)⁴⁾, dass in Behenolsäure die dreifache Bindung zwischen dem 13. und 14. Kohlenstoffatome sich findet, sondern er behauptet, dass dieselbe zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom liege, und dass nur in Behenoxyssäure die beiden Sauerstoffatome mit

¹⁾ Holt, Ber. (1891) 24, 4124.

²⁾ v. Baeyer, Ann. Chem. (1889) 251, 265.

³⁾ Dies. Journ. [2] (1893) 48, 74.

⁴⁾ Baruch schreibt v. Grossmann die Aeusserung zu, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Behenolsäure auch Azelaensäure entsteht (!). Letztere wird aus Stearolsäure (Overbeck, Limpach), aber nicht aus Behenolsäure erhalten.

dem 13. und 14. Kohlenstoffatome verbunden seien. In der That, nachdem von Grossmann bemerkt hat, dass das Mol. der Behensäure an zwei verschiedenen Stellen sich zu spalten vermag, sagt er wörtlich so¹⁾: „Trotzdem darf die bei 57,5⁰ schmelzende Behensäure nicht wohl als ein Gemenge zweier Isomeren angesehen werden, sondern die letztere Formel (d. h. die alte) wird immer noch als die richtige anzusehen sein, die ja auch ihrer Spaltung durch schmelzendes Alkali in Arachinsäure und Essigsäure entspricht. Bei der Oxydation durch Salpetersäure scheint nun die Bildung der Behenoxylsäure unter einer Verschiebung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffkerne zu verlaufen.“

Die Einzelheiten einiger Theile der obigen Versuche werden in einer in der Gazzetta Chimica zu veröffentlichenden Abhandlung beschrieben werden.

Turin, Universitätslaboratorium, im Juli 1893.

Ueber Oxybehensäure;

von

M. Fileti.

Monochlor- und Monobrombrassidinsäure werden durch concentrirte Schwefelsäure so verändert, dass eine Säure entsteht, welche keine Halogene enthält, und sauerstoffreicher als Eruca-säure ist (vergl. meine vorläufige Mittheilung in diesem Journal Bd. 48, S. 74).

5 Grm. Monochlorbrassidinsäure werden auf einmal in einen Kolben mit 150 Grm. käuflicher concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,83) eingebracht. Nach einigen Augenblicken fängt die Chlorbrassidinsäure an sich zu lösen, es entwickelt sich dabei Salzsäure (aber keine Spur Schwefeldioxyd) und die Flüssigkeit färbt sich allmählich roth bis braun. Die Reaction verläuft ohne merkliche Temperaturerhöhung. Man schüttelt von Zeit zu Zeit, und nach ungefähr 2¹/₂ oder

¹⁾ Ber. (1893) 26, 648.

3 Stunden giesst man die klare Lösung in viel Wasser, wobei ein reichlicher weisser Niederschlag entsteht.

Man kann auch die Flüssigkeit vor dem Eingiessen in Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf 70° erwärmen; das ist aber überflüssig, ja schädlich, da die Ausbeute unverändert bleibt, während der aus Wasser erhaltene Niederschlag ein wenig gelb gefärbt erscheint.

Die erhaltene Säure wird gut gewaschen, getrocknet und aus Alkohol krystallisirt. Nach einmaligem Umkrystallisiren schmilzt sie bei 82° — 83° und ist ganz weiss, wie auch übrigens die Säure, bei deren Darstellung auf 70° erwärmt wurde. Ihr Gewicht beträgt 4,1 Grm.; der Theorie nach sollten 4,7 Grm. entstehen. — Man kann diese Säure noch ein oder zwei Mal aus gewöhnlichem Alkohol ohne beträchtliche Verluste umkrystallisiren, da in der Kälte davon sehr wenig gelöst wird; man erhält sie dann ganz rein vom Schmelzp. 83° — 84° .

Die Monobrombrassidinsäure wird mit Schwefelsäure in analoger Weise wie das Chlorderivat zersetzt, jedoch wirkt ein Theil der Bromwasserstoffsäure reducirend auf Schwefelsäure, indem ein wenig Schwefeldioxyd und Brom entstehen, ferner bilden sich einige harzige Substanzen. Auch ist die Ausbeute geringer; aus 5 Grm. Brombrassidinsäure wurden nur wenig mehr als 2 Grm. Produkt erhalten (Theorie 4,2 Grm.), und letzteres ist gelb gefärbt, wenn man bei einer höheren als der gewöhnlichen Temperatur arbeitet. Um gute Ausbeute und ganz reines Produkt zu erzielen, ist also vorzuziehen, von Chlorbrassidinsäure auszugehen.

Analyse:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	74,57	74,34	74,42	74,18 %
H	11,86	12,06	12,30	11,73 „

Die Analysen dieses Körpers, wie auch der Derivate, wurden wegen Schwerverbrennlichkeit mit Bleichromat ausgeführt. Die in den Analysen I und II angewandte Säure war aus Chlorbrassidinsäure, die in III aus Brombrassidinsäure erhalten.

Die Analyse führt zu der Zusammensetzung einer Säure, welche 1 Atom Sauerstoff mehr als die Erucasäure enthält,

die also aus Behensäure durch Vertreten von 2 Wasserstoffatomen mittelst 1 At. Sauerstoff abzuleiten ist; dieser Körper, wie auch immer seine Constitution sein mag, kann daher Oxybehensäure genannt werden.

Er schmilzt wie gesagt bei 83°—84°, löst sich in Chloroform gut, in Aether ziemlich, in Petroleumäther fast gar nicht. Benzol und Alkohol lösen ihn leicht in der Wärme, sehr wenig in der Kälte; aus dem letzten Lösungsmittel scheidet er sich in farblosen, glänzenden Blättchen ab. Durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäure-, resp. Benzoösäureanhydrid erhält man keine Acylderivate. Durch mehrstündiges Kochen mit Alkohol und Natriumamalgam wird der Körper nicht reducirt. Die Säure addirt kein Brom, ihre alkalische Lösung entfärbt Kaliumpermanganat nicht. Mit rauchender Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 180° 5 Stunden lang erhitzt, bleibt dieselbe unverändert.

Die Oxybehensäure ist unzweifelhaft identisch mit dem bei 83° schmelzenden Körper, welchen Holt und Baruch¹⁾ durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Behensäure dargestellt haben; dieselben schreiben aber ihrer Substanz die Formel $C_{22}H_{10}O_3$ zu, indem dieselbe als Oxybrassidinsäure, in welcher die Gruppe —C=C— enthalten ist, betrachtet



wird. Die Identität beider Substanzen ergibt sich durch die Eigenschaften nicht nur der freien Säuren, sondern auch ihrer Derivate.

In der That bildet der von mir durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Oxybehensäure erhaltene und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Aethyl-ester schöne, feine, farblose Blättchen, welche bei 54° schmelzen. Holt und Baruch geben denselben Schmelzpunkt an, da aber bei der Analyse weniger Kohlenstoff, als der Aether ihrer Säure verlangt, gefunden wurde, meinen die Genannten, dass bei der Aetherificirung 1 Mol. Wasser absorbirt wird und zwei Hydroxyle entstehen. Es ist vielmehr wahrscheinlicher, dass Holt und Baruch ihre Analyse nicht mit Bleichromat, sondern mit Kupferoxyd ausgeführt haben; ich bemerke, dass bei der

¹⁾ Ber. 26, 888.

Verbrennung solcher Körper mit Kupferoxyd erhebliche Verluste des Kohlenstoffs erhalten werden können (bis 3^o/₁₀ oder 4^o/₁₀). Die Analyse des von mir erhaltenen Aethers wurde mit Bleichromat ausgeführt; sie lieferte folgende Zahlen.

Analyse:

	Berechnet für $C_{22}H_{41}O_3 \cdot C_2H_5$:	Gefunden:
C	75,89	75,52 ^o / ₁₀
H	12,04	12,84 ^o / ₁₀

Die Formel $C_{22}H_{42}O_4 \cdot C_2H_5$ verlangt 72,00^o/₁₀ C und 12,00^o/₁₀ H.

Um die Anwendung der Salzsäure zu vermeiden, welche vielleicht Hydratirung bewirken könnte, stellte ich den Aether dadurch dar, dass ich das Natriumsalz mit Jodäthyl bei Gegenwart von Alkohol, im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade, 9 Stunden lang erhitzte. So wurde derselbe Körper erhalten, welcher bei 54^o schmolz. Der Aethylester lässt sich nicht acetyliren, wenn man ihn 3 Stunden lang mit Acetylchlorid am Rückflusskühler kocht.

Die Oxybehensäure verhält sich gegen Phenylhydrazin in ganz analoger Weise, wie Holt und Baruch für ihre Substanz angeben. Das Oxim wurde nach der Auwers'schen Methode und der Vorschrift von Holt und Baruch dargestellt; es besitzt einen Schmelzpunkt, welcher sehr nahe dem von Holt und Baruch gefundenen liegt. Dieselben geben den Schmelzp. 44^o—45^o an, ich fand dagegen 47^o—49^o und nach zweimaligem Umkrystallisiren 49^o—51^o.

Die Analyse lieferte 3,90^o/₁₀ Stickstoff; die Formel $C_{22}H_{43}NO$ verlangt 3,79^o/₁₀.

Ich stellte auch das Natriumsalz und den Methylester der Oxybehensäure dar. Das Natriumsalz löst sich leicht in warmem Wasser, wenig in kaltem; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer weissen Masse, welche unter dem Mikroskop aus feinen, langen, verfilzten Nadeln besteht. Bei 100^o erleidet das Salz keine bemerkbare Verringerung seines Gewichts, bei 120^o beginnt es sich zu bräunen.

Analyse:

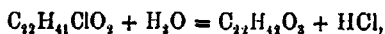
	Berechnet für $C_{22}H_{41}O_3Na$:	Gefunden:
Na	6,11	5,88 ^o / ₁₀
		22'

Den Methyläther erhielt ich durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Oxybehensäure mit Salzsäuregas. Aus verdünntem Alkohol scheidet er sich in dünnen Blättchen aus, welche bei 57° – 58° schmelzen.

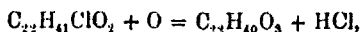
Analyse:		
	Berechnet für $C_{22}H_{41}O_3 \cdot ClH_3$:	Gefunden:
C	75,00	74,68 %
H	11,95	12,17 „

Mit Acetylchlorid gekocht, bleibt der Aether unverändert.

Die Analyse der Oxybehensäure genügt nicht, um sicher zu entscheiden, ob diesem Körper entweder die ihm von mir zugeschriebene Formel, oder die um zwei Wasserstoffatome ärmere von Holt und Baruch angenommene zukommt, da der Unterschied in den Elementarzusammensetzungen ein geringer ist. Dass aber der von mir erhaltenen Säure die Formel $C_{22}H_{41}O_3$ zukommt, und nicht $C_{22}H_{40}O_3$, welche Holt und Baruch dem Reactionsprodukt der Schwefelsäure auf Behenolensäure zulegen, ergibt sich aus der Reaction: letztere verläuft sehr glatt und ohne dass Nebenprodukte entstehen; beinahe die theoretische Menge Oxybehensäure wird gebildet. Es ist daher zu vermuthen, dass unter dem Einfluss der Schwefelsäure 1 Mol. Wasser addirt und 1 Mol. Salzsäure eliminirt wird, nach der Gleichung:



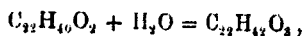
während, wenn das Produkt die Formel $C_{22}H_{40}O_3$ besäße, eine Oxydation stattfinden sollte:



wobei der Sauerstoff entweder aus der Schwefelsäure unter Entstehung von Schwefeldioxyd, oder aus Wasser unter Abscheidung von Wasserstoff und nachfolgender Reduction der Schwefelsäure oder Chlorbrassicidinsäure etc. geliefert würde.

Die Entwicklung von Schwefeldioxyd, welche Holt und Baruch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Behenolensäure beobachteten, soll von Nebenreactionen abhängen; sie beruht eben auf der Reduction, welche die warme Schwefelsäure unter dem Einfluss organischer Substanzen erleidet, und

nicht auf der Oxydation der Behenolsäure: $C_{22}H_{40}O_2$ in $C_{22}H_{40}O_3$; die wirkliche Reaction besteht in Wasseraufnahme:



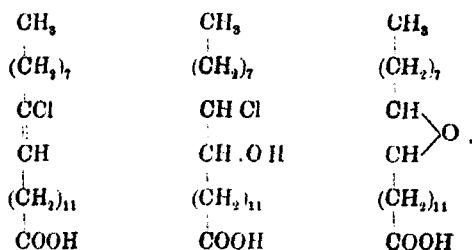
und es entsteht eine mit der von mir gefundenen identische Substanz.

Baruch¹⁾ spricht in einer Abhandlung (in dem eben veröffentlichten Hefte Nr. 13) der Berichte, da er mit der früher angenommenen Formel die Spaltung des Produktes aus dem Oxim seiner Säure durch concentrirte Schwefelsäure in Nonylsäure und Amidotridecylsäure nicht erklären kann, die Vermuthung aus, dass Oxybrassidinsäureoxim zwei Wasserstoffatome mehr enthält, welche letztere vielleicht von dem Hydroxylaminüberschuss geliefert worden sind; er lässt aber noch die Frage offen, ob man der Säure selbst zwei Wasserstoffatome mehr zurechnen darf. Aus Obigem ist ersichtlich, dass die Säure von Holt und Baruch nicht die Formel $C_{22}H_{40}O_3$, sondern $C_{22}H_{42}O_3$ besitzt; die Nothwendigkeit, welche Baruch zwingt, die alte Oximformel zu verlassen, ist eine Bestätigung der Richtigkeit meiner Auffassung. Wie bekannt, spaltet sich das Oxim durch Salzsäure in Hydroxylamin und die bei 83° schmelzende Säure²⁾; wenn letztere die Formel $C_{22}H_{40}O_3$ besitzen sollte, so würde der merkwürdige Fall vorliegen, dass unter dem Einfluss von Hydroxylamin zwei Wasserstoffatome der Säure zugeführt werden, welche dann durch Einwirkung von Salzsäure wieder frei werden.

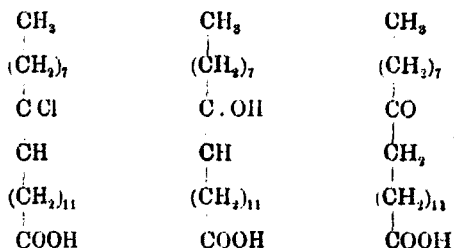
Was die Constitution der Oxybehensäure anbetrifft, so ist zunächst ausgeschlossen, dass das Sauerstoffatom, welches nicht dem Carboxyl angehört, sich in Form von Hydroxyl findet, da es nicht gelingt, ein Acylderivat weder aus der Säure, noch aus ihren Aethern darzustellen. Solcher Sauerstoff kann daher entweder mit zwei Kohlenstoffatomen, wie in Anhydrosäuren, oder nur mit einem, wie in Ketonsäuren, verbunden sein. In dem ersten Fall kann man annehmen, dass die Oxybehensäure aus Chlorbrassidinsäure durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser und darauffolgende Abgabe von 1 Mol. Salzsäure entsteht:

¹⁾ Ber. 26, 1867.

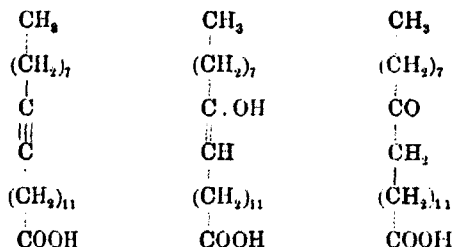
²⁾ Holt u. Baruch, a. a. O. S. 841.



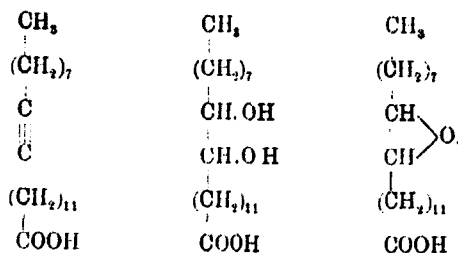
Im zweiten Fall hat man dagegen anzunehmen, dass zuerst 1 Mol. Wasser auf 1 Mol. Chlorbrassidinsäure unter Salzsäureentwicklung einwirkt, und dass die entstandene ungesättigte Oxyssäure sich in die beständigere Ketonform umlagert:



Auch die Entstehung der Oxybehensäure aus Behenol-säure ist mit der Annahme, dass die erste entweder eine Keton- oder eine Anhydrosäure sei, leicht zu erklären. Im ersten Fall ist die Aufnahme von 1 Mol. Wasser und darauffolgende intramolekulare Umlagerung anzunehmen:



Im zweiten setzt man die Aufnahme von 2 Mol. Wasser voraus, unter Bildung einer Dioxybehensäure (welche Holt und Baruch in geringer Menge unter den Produkten gefunden haben, Schmelzp. 132°), welche ihrerseits Wasser abgibt und sich in Oxybehensäure verwandelt:



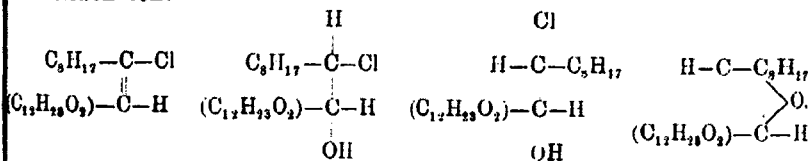
Ob der Oxybehensäure die Ketonformel oder die Anhydrosäureformel zukommt, kann man für jetzt mit Sicherheit nicht entscheiden. In meiner vorläufigen Mittheilung hatte ich als wahrscheinlich die Gruppe $-\text{CH}-\text{CH}-$ angenommen, da eine



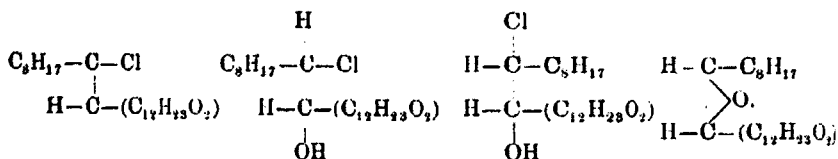
solche Säure durch nascirenden Wasserstoff nicht reducirt wird; die Thatsachen aber, dass diese Substanz sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° nicht verändert, und insbesondere die Leichtigkeit, mit welcher aus derselben ein Oxim erhalten wird, welches durch Beckmann'sche Umlagerung ein Produkt liefert, das mit Salzsäure in Nonylsäure und Amidotridecylsäure sich spaltet, sprechen vielmehr zu Gunsten der Ketonformel.

Um die richtige Constitution der Oxybehensäure zu bestimmen, habe ich das Studium der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf diese Säure unternommen; ich behalte mir vor, dasselbe wie auch das der Einwirkung schmelzenden Kalis, wodurch ich schon zwei Säuren (Schmelzp. 70° und 100° ungefähr) isolirt habe, fortzusetzen. Aber auch auf Grund folgender stereochemischer Betrachtungen nehme ich mir vor, das Problem weiter zu behandeln.

Wenn die bei 83° — 84° schmelzende Oxybehensäure, welche aus Chlorbrassidinsäure entsteht, eine Anhydrosäure ist, so sollte dieselbe eine centrisch-symmetrische Configuration besitzen, da sie, nach den unten angegebenen Umsetzungen, sich bilden soll:



Aus Chlorerucasäure wird durch Einwirkung von Schwefelsäure ein Produkt entstehen, welches isomer, und nicht identisch mit dem ersten sein sollte, da es eine plansymmetrische Configuration besitzen muss.¹⁾



Wenn aber die bei 88°—84° schmelzende Oxybehensäure eine Ketonsäure ist, so wird augenblicklich dieselbe Verbindung entstehen, sowohl aus Chlorbrassidinsäure als aus Eruca-säure. Es ist überflüssig zu erwähnen, dass die Anhydrosäure sich in die beiden entgegengesetzt aktiven Stereoisomeren sich spalten sollte, während die Ketonsäure kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält.

Ich behalte mir vor, die Untersuchungen in dieser Richtung fortzusetzen, und die Einwirkung der Schwefelsäure auf die der Chlorbrassidinsäure und Chlorerucasäure analogen Körper zu studiren.

Turin, Universitätslaboratorium, im Juli 1893.

¹⁾ Aus Behensäure kann durch die früher angenommene Aufnahme von 2 Mol. Wasser und darauffolgende Abgabe von 1 Mol. desselben nur eine Anhydrosäure von centrisch-symmetrischer Configuration entstehen.

Die Synthese von Mononitroparaffinen;

von

J. Bewad.

Die bis jetzt bekannten fetten Mononitroderivate — Mononitrokohlenwasserstoffe — sind theils nach V. Meyer's Methode, theils durch Zersetzung von complicirteren Nitroverbindungen dargestellt; ein Fall des Ueberganges einer Nitroverbindung in andere derselben Homologenreihe war nicht bekannt; ich versuchte diesen Uebergang zu den complicirten Nitrokohlenwasserstoffen — also die Synthese der letzteren — mittelst zinkorganischer Verbindungen und Haloïdnitroverbindungen herbeizuführen.

Schon früher versuchten V. Meyer und Rilliet¹⁾:

Nitroaceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{NO}_2$ aus Natriumnitromethan und Acetylchlorid;

Nitroäthylmethylketon $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ aus Natriumnitroäthan und Acetylchlorid;

nitroessigsäures Aethyl $\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ aus Natriumnitromethan und chlorkohlensäurem Aethyl;

α -nitropropionsäures Aethyl $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ aus Natriumnitroäthan und chlorkohlensäurem Aethyl

herzustellen. V. Meyer und Wurster²⁾ suchten β -nitrobutter-säures Aethyl, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, aus Natriumnitroäthan und jodessigsäurem Aethyl herzustellen. Jedoch führten diese Ver-suche zu keinem günstigen Resultat.

Gal³⁾ bemühte sich, aus Kaliumnitroäthan und Allyljodid Allylnitroäthan zu gewinnen; die dabei dargestellte Substanz selbst hat er nicht untersucht, doch hat er durch Reduction das entsprechende Amin $\text{C}_6\text{H}_9\text{NH}_2$ erhalten.

Pfungst⁴⁾ liess Nitromethan und Nitroäthan auf Chlorhydrine des Glycerins einwirken, hoffend, dass durch die Aus-scheidung des Chlorwasserstoffes die Reste des Chlorhydrins

¹⁾ Ber. 5, 1030.

²⁾ Das. 6, 1168.

³⁾ Comp. rend. 76, 1854; Bull. [2] 20, 13.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 32, 237; 34, 27.

und der Nitroverbindung sich vereinigen werden, die Reaction verlief jedoch anders.

Kissel¹⁾, nach dessen Ansicht dem Nitroäthan die Formel der Acethydroxamsäure $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{O}$ zukommt, suchte aus Natriumnitroäthan und Benzoylchlorid oder Acetylchlorid disubstituirte Hydroxamsäuren zu erhalten, dabei erhielt er im ersten Falle Dibenzhydroxamsäure und Diacethydroxamsäure, im zweiten Diacethydroxamsäure und Hydroxylamin. Diese Substanzen sind aber Produkte der secundären Reaction, da die Bildung von Dibenzhydroxamsäure und Diacethydroxamsäure im ersten Falle aus den Produkten der Zersetzung von Nitroäthan, Hydroxylamin und Essigsäure erklärt; danach wirken Benzoylchlorid und aus letzterem und Essigsäure gebildetes Acetylchlorid oder Acetanhydrid auf Hydroxylamin unter Bildung von Dibenz- und Diacethydroxamsäuren.

Durch Einwirkung von Methyljodid oder Chloroform auf Natriumnitroisopropan, oder von Aethyljodid auf Natriumnitroäthan erzielte auch Kissel²⁾ das gewünschte Resultat nicht.

Werner³⁾ erhielt mittelst Natriumnitroäthan und Aethylbromid nicht das gesuchte secundäre Nitrobutan. Einen ähnlichen Versuch stellte auch Götting⁴⁾ an; letzterer hat aus Natriumnitroäthan und Alkyljodiden stickstoffhaltige Substanzen hergestellt, doch waren sie nicht so einfach, wie man erwarten konnte; so sind aus Natriumnitroäthan und Methyljodid anstatt secundären Nitropropans die Substanz $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$, aus anderen Jodiden ihre Homologen $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ und $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$ hergestellt; die Natur dieser Substanzen ist von Götting nicht untersucht und die von ihm gegebene Erklärung der Reaction ist willkürlich. Später hat Lockolow⁵⁾, der noch früher mittelst schwacher Alkalien aus Nitroäthan die Substanz $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ und aus Nitropropan ihr Homologes $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$ erhalten hatte, die Resultate Götting's bestritten. In letzterer Zeit haben Dunstan und Dymond⁶⁾ nach Sockolow's

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 14, 40.

²⁾ Das. 22, 880.

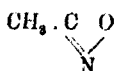
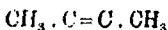
³⁾ Jenaische Z. [2] 3, zweites Suppl. 80.

⁴⁾ Ann. Chem. 243, 104.

⁵⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 18, 274; 19, 384; 20, 498, 579.

⁶⁾ Chem. Soc. 1891, 1, 410-433.

Methode dieselbe Substanz C_6H_9NO erhalten, welche sie für Trimethylisoxazol



halten.

So scheiterten alle Versuche, aus einfacheren complicirtere fette Nitroverbindungen herzustellen, die Synthese von Gal's Allylnitroäthan ausgenommen, welcher Versuch bis heute jedoch von Niemand wiederholt wurde.

Zur Synthese von Nitroparaffinen habe ich die zinkorganischen Verbindungen, da sie grossen Energievorrath enthalten, und die Haloidnitroverbindungen benutzt, in der Hoffnung, dass bei ihrem Zusammenwirken Haloid durch Alkyl der zinkorganischen Verbindung ersetzt wird; die Erwartung erwies sich als richtig. Mit Hülfe dieser Reactionen gelang es, die bis jetzt nicht untersuchten und sogar fast unbekanntes tertiären Nitroverbindungen darzustellen.

Die Bildung aller von mir dargestellten, unten zu beschreibenden Substanzen ist leicht erklärlich, wenn man die fetten Nitroverbindungen als wahre Nitroderivate betrachtet, wird aber, ohne Atomumlagerung anzunehmen, ganz unerklärlich, wenn sie nach den Gesichtspunkten Geuther's, Götting's, Kissel's, Alexejew's und Thomsen's betrachtet wird. Z. B. aus Mono- und Dibromderivaten des Nitroäthans sind von mir mittelst Zinkmethyl, secundäres Nitropropan und tertiäres Nitrobutan hergestellt worden; ist Nitroäthan keine wahre Nitroverbindung, so müssen sich bei dieser Reaction folgende Substanzen bilden, je nachdem diese oder jene Structurformel dem Nitroäthan von den oben genannten Forschern zugetheilt wird:

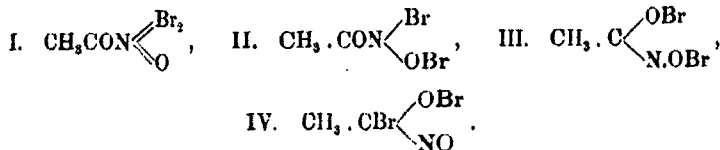
Nitroäthan:	Monobromnitroäthan:	Produkt d. Einwirkung von Zinkmethyl auf Monobromnitroäthan:
I. $CH_3 \cdot CON \begin{array}{l} \diagup H_2 \\ \diagdown O \end{array}$ (nach Geuther)	$CH_3 \cdot CON \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown Br \\ \diagdown O \end{array}$	$CH_3 \cdot CON \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown CH_3 \\ \diagdown O \end{array}$ (1)
II. $CH_3 \cdot CON \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown OH \end{array}$ (nach Kissel)	$\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \cdot CON \cdot Br \cdot OH \\ CH_3 \cdot CON \cdot H \cdot OBr \end{array} \right.$	$CH_3 \cdot CON \cdot CH_3 \cdot OH$ (2)
		$CH_3 \cdot CONH \cdot OCH_3$ (3)

348 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

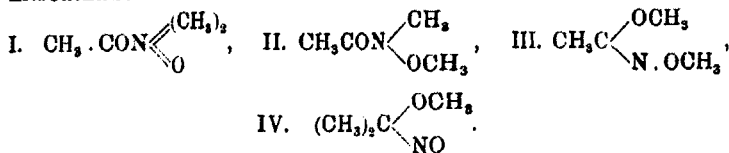
Nitroäthan:	Monobromnitro- äthan:	Produkt d. Einwirkung von Zinkmethyl auf Monobromnitroäthan:
III. $\text{CH}_3\text{C} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{N. OH} \end{cases}$ (nach Alexejew)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{OBr} \cdot \text{NOH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{NOBr} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{NOH} \quad (4) \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{NOCH}_3 \quad (5) \end{array} \right.$
IV. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{NO} \end{cases}$ (nach Thomsen)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OBr} \cdot \text{NO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CBr} \cdot \text{OH} \cdot \text{NO} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{NO} \quad (6) \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{NO} \quad (7) \end{array} \right.$

Von allen diesen Substanzen gehört nur die letzte (7) der Isopropylreihe an und kann wie secundäres Nitropropan bei Reduction Isopropylamin geben; doch müssen sich seine Eigenschaften sehr scharf von denen des secundären Nitropropan unterscheiden.

Dibromnitroäthan wird, den vier obigen Formeln des Nitroäthans entsprechend, folgende Structurformeln haben:

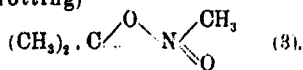
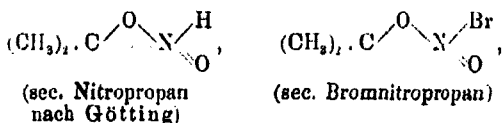
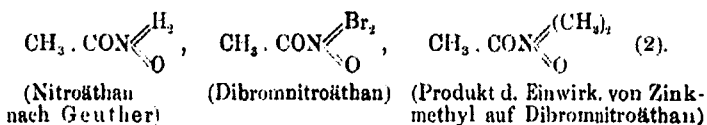
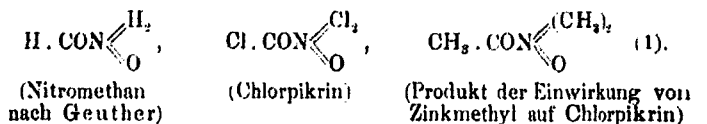


Produkt der Einwirkung von Zinkmethyl auf Dibromnitroäthan:



Keine dieser vier Substanzen kann bei Reduction Butyl-(tertiär)amin geben, wie es das bei dieser Reaction von mir erhaltene tertiäre Nitrobutan giebt. Betrachtet man aber jene Verbindungen als wahre Nitrokörper, so ist der Uebergang von Monobromnitroäthan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{BrNO}_2$ in sec. Nitropropan $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{CH}_3$ und von Dibromnitroäthan $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2\text{NO}_2$ in tert. Nitrobutan $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CNO}_2$ sehr einfach. Einige von mir dargestellte Nitrokörper sind auf anderem Wege gewonnen; so ist tert. Nitrobutan mittelst Zinkmethyl aus Chlorpikrin, Dibromnitroäthan und sec. Bromnitropropan hergestellt; die

Bildung derselben Substanz bei diesen drei Reactionen ist ganz unerklärlich aus den dem Nitroäthan von Geuther, Götting, Kissel, Alexejew und Thomsen zugetheilten Formeln; so sollen sich im einfachsten Falle nach den Formeln Geuther's und Götting's folgende Substanzen bilden:



(Produkt der Einwirkung von Zinkmethyl auf sec. Bromnitropropan.)

Die beiden ersteren Substanzen (1, 2) sind identisch, die dritte (3) aber ist von jenen verschieden; ausserdem gehört keine von ihnen zur Butanreihe; sie können beim Reduciren Butyl(tert.)amin nicht geben.

Ich aber erhielt in diesen drei Reactionen tertiäres Nitrobutan; in allen drei Versuchen erwies es sich als identisch und seine Bildung ist leicht erklärlich, falls hier wahre Nitroverbindungen vorliegen; Chlorpikrin CCl_3NO_2 und Dibromnitroäthan $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{NO}_2$, sowie sec. Bromnitropropan $(\text{CH}_3)_2\text{CBrNO}_2$ müssen dann wirklich alle mit Zinkmethyl dasselbe tert. Nitrobutan geben.

Die angewandten zinkorganischen Verbindungen waren: Zinkmethyl nach Ladenburg's Methode¹⁾ (nicht in Glascolben, sondern im kupfernen Digestor²⁾) in grossen Quantitäten

¹⁾ Ann Chem. 173, 147.

²⁾ Nach E. Wagner.

dargestellt: in einem 2 $\frac{1}{2}$ Liter fassenden Digestor kann man mehr als 2 Kilo Jodmethyl auf einmal verarbeiten; Zinkäthyl war ebenso im kupfernen Digestor oder im Glaskolben nach Beilstein und Alexejew¹⁾, nur ohne Zinknatriumlegirung bereitet: in 1 $\frac{1}{2}$ —2 Liter fassenden Kolben kann man 1 Kilo Jodäthyl auf einmal verarbeiten. Bei Bereitung des Zinkäthyls bemerkte ich oft, dass die für gute Ausbeute als unbedingt nöthig vorgeschriebene langsame Temperaturerhöhung nicht nöthig ist; auch wenn vom Anfang an bis zur Siedetemperatur des Jodäthyls erhitzt wurde, bekam ich gute Ausbeute; dabei erforderte die Reaction weniger Zeit, ungefähr nach 26 Stunden war sie schon zu Ende. — Die Haloidnitroverbindungen waren nach den bei jedem einzelnen Versuche genannten Methoden bereitet.

Die Reaction selbst wurde in einem ca. 1—2 Lit. fassenden Kolben ausgeführt, welcher, nachdem die Luft mittelst trockner Kohlensäure verdrängt war, mit einem Kork zugestopft wurde, in welchem ein etwa 1 Cm. weites Glasrohr und ein Quecksilberventil eingesetzt waren. Durch dieses weite Rohr wird vorerst in den Kolben die zinkorganische Verbindung und dann mittelst Tropftrichters unter Abkühlen und Schütteln ganz trockner, absoluter Aether gegossen; dabei ist das Aussenende des Quecksilberventils mit einem Kohlensäure enthaltendem Ballon verbunden; sodann lässt man die Haloidnitroverbindung oder ihre ätherische Lösung in die Zinkalkyllösung mehr oder weniger rasch zufließen. Bei allen Versuchen wurde immer auf jedes Haloidatom etwas mehr als 1 Mol. Zinkalkyl genommen. Es ist dabei nöthig, den Kolben mit Eiswasser abzukühlen und von Zeit zu Zeit zu schütteln.

In einigen Fällen, besonders wenn sich bei der Reaction grosse Gasmengen ausscheiden, ist es nöthig, um der Gefahr der Explosion durch Ventilverstopfung mit Zinkoxyd vorzubeugen, in den Kork noch ein oder zwei Ventile einzustellen, die als Sicherungsventile dienen sollen.

Den Kolben lässt man einige Zeit unter Abkühlen und nachher bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Scheiden sich dabei Gase nicht mehr aus, oder raucht beim Umschütteln der

¹⁾ Compt. rend. 58, 171; Bull. [2] 11, 51.

Inhalt des Kolbens nicht mehr, so ist die Reaction zu Ende. Dann wird der Kolbeninhalt mit Wasser zerlegt; da aber beim Zugiessen des Wassers starke Erwärmung und sogar Entflammung eintritt, was bei Gegenwart von Aether gefährlich ist, so muss man die Zerlegung mit Wasser in folgender Weise ausführen: in den 2 Liter fassenden, Wasser mit Eisstücken enthaltenden Kolben giesst man sehr vorsichtig in kleinen Portionen, bei fortwährendem und starkem Schütteln das Produkt der Reaction ein; dabei entweichen brennbare Gase, und Zinkhydroxyd scheidet sich aus. Ist die ganze Menge mit Wasser zerlegt, so destillirt man die flüchtigen Produkte der Reaction mit Wasserdampf, oder in einigen Fällen nach vorherigem Ansäuern mit Schwefelsäure über. Man schüttelt das aus zwei Schichten — einer wässrigen und einer ätherischen — bestehende Destillat mit Salzsäure durch und untersucht weiter die ätherische Schicht. Die Bearbeitung mit Salzsäure hat den Zweck, die organischen Basen, die bei der Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen auf Nitroverbindungen sich immer bilden, von den übrigen Produkten zu trennen.

Unten folgt die Beschreibung der Untersuchung nur von neutralen und sauren Produkten der Einwirkung von Zinkalkylen auf Haloidnitroverbindungen, nämlich — der Synthese von primärem Nitropropan, secundärem Nitropropan, Nitrobutan und Nitropentan, wie auch tertiärem Nitrobutan, Nitropentan, Nitrohexan und Nitroheptan.

Einwirkung von Zinkmethyl auf Monobromnitroäthan ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHBrNO}_2$).

(Synthese des sec. Nitropropan $\text{CH}_3\text{CHNO}_2\text{CH}_3$.)

Das Monobromnitroäthan war nach Tscherniak ¹⁾ bereitet, es siedete bei 147°—150°, etwas höher als von Tscherniak (146°—147°) angegeben, doch war es, wie die Brombestimmung zeigte, ganz rein.

0,1746 Grm. Substanz gaben 0,211 Grm. AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrNO}_2$:
Br 51,42	51,94 %.

¹⁾ Ann. Chem. 180, 127.

Man fügt in kleinen Portionen zu 70 Grm. Zinkmethyl gelöst in 110 Grm. Aether, 100 Grm. Monobromnitroäthan, in 30 Grm. Aether gelöst. Beim Vermischen färbt sich die Flüssigkeit sehr schwach gelb; nach etwa 2 Stunden bemerkt man Druckvergrößerung in dem Kolben, und bald fängt eine Gasentwicklung an; dann kühlt man den Kolben mit kaltem Wasser ab. Bei einigen Versuchen dauerte die Gasausscheidung 2 Wochen; ca. 2 Liter Gas waren gesammelt, es brannte mit schwach leuchtender Flamme und enthielt keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Nach einem Tage bildete sich in der Flüssigkeit ein weisser Niederschlag; in einigen Fällen war er krystallinisch und bedeckte den ganzen Boden des Gefässes mit Drusen von prismatischen Krystallen. Diese Krystalle, aus der Flüssigkeit genommen, verändern sich an der Luft sehr schnell und werden auf der Oberfläche matt; sie enthielten 21,16% Br und 24,18% Zn. Es ist mir nicht gelungen, diese Substanz genauer zu untersuchen; ihren Eigenschaften nach ist sie wahrscheinlich eine molekulare Verbindung einiger Moleküle Monobromnitroäthan mit einigen Molekülen Zinkmethyl; es verändern sich also die Krystalle an der Luft, indem sie sich mit einer Zinkoxydschicht bedecken; beim Zerlegen mit Wasser entweicht ein brennbares Gas, wobei sich Zinkhydroxyd und ein nach Bromnitroäthan riechendes Oel ausscheiden. Nach einigen Tagen begannen die Krystalle sich zu verändern und bald verschwanden sie ganz.

Nach fünf Tagen zerlegte man den Kolbeninhalt mit Eiswasser; dabei findet Erwärmung, Entweichen von brennbaren Gasen und Ausscheidung von Zinkhydroxyd statt; die wässrige Lösung enthält dann Zinkbromid, denn sie giebt mit Silbernitrat einen Bromsilberniederschlag. Nun wird das Produkt mit Wasserdampf überdestillirt; das aus zwei Schichten — einer ätherischen und einer wässrigen — bestehende Destillat schüttelt man mit Salzsäure durch; die wässrige Schicht enthält salzsaure Salze von den bei der Reaction gebildeten organischen Basen, die ätherische alle neutralen und sauren Verbindungen.

Die ätherische Schicht, von der wässrigen abgehoben und mit Calciumchlorid getrocknet, wurde beim Fractioniren in folgende Portionen getheilt:

1. Bis 40°, 2. 40°—115°, 3. 115°—125° (15 Grm.), 4. 125°—140°,
5. 140°—146° und 6. 146°—150° (35 Grm.).

Die erste Portion bestand aus Aether und die letzte (sechste) aus unverändertem Monobromnitroäthan; die anderen Portionen, ausgenommen die dritte, bei 115°—125° siedende, waren sehr klein; diese bei 115°—120° siedende Portion wurde nach dem Fractioniren in drei Theile getheilt: 1. bis 117°, 2. 117°—120° und 3. höher als 120°.

Die erste und die letzte Portion waren sehr klein und beinahe die ganze Menge destillirte bei 117°—120° unter 750 Mm. Druck über; diese Portion war reines secundäres Nitropropan; nach V. Meyer und Chognacky siedet es bei 115°—118° (Barometerstand ist nicht angegeben). Die Analyse der Substanz gab folgende Zahlen:

1. 0,1587 Grm. Substanz gaben 0,2358 Grm. CO₂ u. 0,1184 Grm. H₂O.
0,2482 Grm Substanz gaben 34,5 Ccm. Stickst. bei 14° u. 753 Mm. Dr.
2. 0,175 Grm. Substanzgaben 25,5 Ccm. Stickst. bei 24 1/4° u. 749 Mm. Dr.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	C ₃ H ₇ NO ₂ :
C	40,51	—	40,44 %
H	7,92	—	7,86 „
N	16,19	16,05	15,78 „

Molekulargewicht der Substanz nach Raoult-Beckmann in Essigsäurelösung bestimmt, ist: 1. 81, 2. 93.

	1.	2.
Gewicht der Essigsäure	26,253 Grm.	26,253 Grm.
„ „ Substanz	0,0586 „	0,5042 „
„ „ „ in 100 Grm.		
Essigsäure	0,2282 „	1,9208 „
Erstarrungspunkterniedrigung . .	0,243°	0,807°.
Das Molekulargewicht des C ₃ H ₇ NO ₂ berechnet, ist 89.		
Spec. Gew. der Substanz bei 0° ist 1,024.		

Nach V. Meyer ist das spec. Gew. des sec. Nitropropans gleich 1,032; ich aber habe es für das nach V. Meyer's Methode dargestellte sec. Nitropropan gleich 1,024 gefunden.

Die Substanz reducirte sich in alkoholischer Lösung mittelst Zink und Schwefelsäure zu Amin, dessen sehr hygroskopisches salzsaures Salz die für primäres Amin charakteristische Carbylaminreaction gab. Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes gab mit Platinchlorid eine Lösung von Chlorplatinat, welche beim Versetzen mit Aether ein pulveriges,

354 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

orangegefärbtes, krystallinisches Chlorplatinat ausschied, das mit Aetheralkoholgemisch gewaschen und im Exsiccator oder im Luftbade bei 100° getrocknet, 37,22% Pt enthielt.

0,0317 Grm. Chlorplatinat gaben 0,0128 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$: 36,93 % Pt.

Das dargestellte Nitropropan löst sich in Aetzkali. Diese alkalische Lösung gibt Pseudonitrolreaction und scheidet dabei ein bei 68°—69° schmelzendes Pseudonitrol aus; zwei- bis dreimal aus Chloroform umkrystallisirt, schmolz es nun wie Propylpseudonitrol bei 76° und sah ganz wie dieses aus.

Mit Brom schied die alkalische Lösung ein schweres, stechend riechendes Oel aus, welches, mit Aetzkali gewaschen, mit Wasserdampf überdestillirt und mit Calciumchlorid getrocknet, analysirt wurde.

0,681 Grm. Substanz gaben 0,7554 Grm. AgBr.

Gefunden: Berechnet für $C_3H_7BrNO_2$:

Br 47,20 47,62 %.

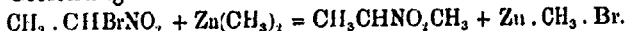
Die Analyse zeigte also, dass das dargestellte Bromprodukt Monobromnitropropan ist, und seine Unfähigkeit, in Aetzkalkalien sich zu lösen und noch ein Wasserstoffatom durch Brom zu ersetzen, bewies seine Identität mit secundärem Bromnitropropan. Es siedete bei 151°—153° unter 712 Mm. Druck; nach V. Meyer und Tscherniak¹⁾ siedet sec. Bromnitropropan bei 148°—150°.

Sein spec. Gew. bei 0° ist 1,6562.

Sein Molekulargewicht, nach Raoult-Beckmann's Methode im Benzol bestimmt, ist:

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_3H_7BrNO_2$:	
	153	164	166.	
			1.	2.
Gewicht des Lösungsmittels			16,17 Grm.	16,17 Grm.
„ „ Substanz			0,0525 Grm.	0,2437 Grm.
„ „ „ in 100 Grm.				
Lösungsmittel			0,3247 „	1,5071 „
Erstarrungspunkterniedrigung			0,104°	0,151°.

Bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Monobromnitroäthan wird folglich das Bromatom durch Methyl ersetzt nach der Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. 150, 117.

Der Ueberschuss von Zinkmethyl reagirt auf sec. Nitropropan unter Bildung basischer Substanzen, für deren Entfernung es nöthig ist, das Destillat nach Zerlegen des Produktes mittelst Wasser und Destillation mit Wasserdampf und Salzsäure zu bearbeiten. Beim Zerlegen mittelst Wasser bleibt das sec. Nitropropan unverändert, das Bromzinkmonomethyl aber zerlegt sich unter Bildung von Methan, Zinkhydroxyd und Zinkbromid in bekannter Weise.

Bei der Einwirkung des Zinkmethyls auf Monobromnitroäthan ist noch ausser der Bildung von sec. Nitropropan die des Nitroäthans zu erwarten; doch bildet es sich nur in sehr kleiner Menge, und da es beinahe bei derselben Temperatur wie sec. Nitropropan siedet, so ist es unmöglich, sie von einander zu trennen, besonders wenn man mit kleinen Mengen arbeitet; in diesem Falle bedingt das dem sec. Nitropropan beigemischte Nitroäthan Unreinheit des ersteren; solch unreines sec. Nitropropan gab bei der Analyse Zahlen, zwischen denen des Nitropropan und des Nitroäthans.

1. 0,1498 Grm. Substanz gaben 0,2148 Grm. CO₂ u. 0,1053 Grm. H₂O.
2. 0,1825 Grm. Substanz gaben 0,2633 Grm. CO₂ u. 0,1263 Grm. H₂O.
0,3176 Grm. Subst. gaben 45.5 Cem. Stickst. bei 16° u. 761 Mm. Dr.

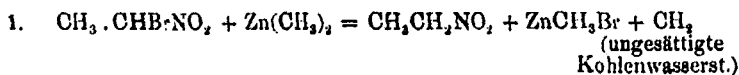
Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	
C	39,10	39,34	C ₃ H ₇ NO ₂ : 40,44
H	7,81	7,65	32,00 % 7,86
N	—	16,71	6,67 „ 15,73
			18,67 „.

Auch muss solches sec. Nitropropan sec. Bromnitropropan geben, das infolge von beigemengtem Dibromnitroäthan höheren Bromgehalt zeigen wird.

0,4538 Grm. Substanz gaben 0,5248 Grm. AgBr.

Gefunden:		Berechnet für C ₃ H ₅ BrNO ₂ :
Br	49,21	47,62 %.

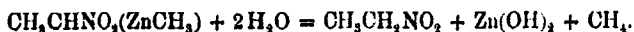
Nitroäthan kann sich aus Zinkmethyl und Monobromnitroäthan auf zweierlei Weise bilden, entweder nach der Gleichung:



oder in zwei Phasen nach den Gleichungen:

356 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBrNO}_2 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot (\text{ZnCH}_3) + \text{CH}_3\text{Br}$
und



Da die bei dieser Reaction entweichenden Gase keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten, so ist die Möglichkeit der ersten Reaction ausgeschlossen.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Monobromnitroäthan ($\text{CH}_3\text{CHBrNO}_2$).

(Synthese des sec. Nitrobutans $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$).

Zu 40 Grm. Zinkäthyl (in 60 Grm. Aether gelöst) fügt man tropfenweise 40 Grm. Monobromnitroäthan. Beim Zugiessen der Flüssigkeiten, ohne Abkühlen, bemerkte man starkes Erwärmen und Gasentwicklung; als aber der Kolben in Eiswasser gestellt wurde, ging die Reaction langsam vor sich, die Flüssigkeit färbte sich gelb und auf dem Boden des Kolbens schied sich ein weisser, amorpher Niederschlag aus.

Nach 5 Tagen war das Produkt der Reaction mittelst Wasser wie oben zerlegt; die ätherische Flüssigkeit wurde mit Calciumchlorid getrocknet, fractionirt und das Destillat in folgenden Portionen gesammelt:

1. Bis 80° ,
2. 80° — 120° ,
3. 120° — 139° (2 Grm.),
4. 139° — 145° (5 Grm.),
5. 145° — 150° (3 Grm.).

Die erste Portion siedete nach weiterer Fractionirung bis 40° und bestand aus Aether, die zweite war sehr klein, von den übrigen hatte die fünfte einen sehr scharfen Geruch nach Bromnitroäthan und bestand hauptsächlich aus diesem; auch die vierte — bei 139° — 145° siedende — Portion, in welcher sich das bei der Reaction gebildete Nitrobutan befinden sollte, roch ätzend. Um dieses letztere vom beigemischten Monobromnitroäthan zu isoliren, schüttelt man die bei 139° — 145° siedende Substanz mit Kalilösung durch; sogleich verschwindet der ätzende Geruch gänzlich und das ganze Monobromnitroäthan geht in Kaliummonobromnitroäthan über, welches letztere in Wasser gelöst bleibt, die nicht gelöste Substanz ist dann reines sec. Nitrobutan. nach dem Trocknen mit Calciumchlorid siedete es bei 138° — 140° , nach mehrmaligem Destilliren war

sein Siedepunkt 138° — 139° bei 747 Mm. Druck. Das von V. Meyer und Locher¹⁾ dargestellte sec. Nitrobutan siedete bei ca. 140° ; sein Siedepunkt war nicht sicher festgestellt, da die Substanz nicht ganz rein war und nicht analysirt wurde. Das von mir dargestellte bei 138° — 139° siedende sec. Nitrobutan gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,1737 Grm. Substanz gaben 0,3 Grm. CO_2 u. 0,1382 H_2O .
 2. 0,1793 Grm. Substanz gaben 0,3097 Grm. CO_2 u. 0,1395 Grm. H_2O .
- 0,1723 Grm. Subst. gaben 20,8 Ccm. Stickst. bei 19° u. 739 Mm. Dr.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$:
C	47,09	47,1	46,6 $\frac{0}{10}$
H	8,88	8,64	8,73 „
N	—	13,48	13,59 „

Es ist leichter als Wasser; sein spec. Gew. bei 0° ist 0,9877.

Beim Reduciren mittelst Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung bildete es ein Amin, das als primäres Carbylamin-Reaction gab. Die alkoholische Lösung von salzsaurem Amin, mit alkoholischer Platinchloridlösung gemischt, schied nach Versetzen mit Aether krystallinisches Chlorplatinat aus, das 35,26% Pt enthielt; berechnet für $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$: 35,07% Pt.

0,0414 Grm. Chlorplatinat gaben 0,0146 Grm. Pt.

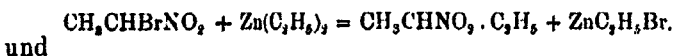
Nitrobutan löste sich in Kalilösung, und diese alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction; das dabei gebildete, dem Butylpseudonitrol ähnliche Pseudonitrol schmolz nach einigen Krystallisationen aus Chloroform wie jenes bei 58° .

Die beim Reinigen von sec. Nitrobutan aus der bei 139° bis 145° siedenden Portion erhaltene alkalische Lösung schied beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein schweres, von in ihm gelösten, beim Ansäuern gebildeten Pseudonitrol blau gefärbtes Oel mit ätzendem Geruch von Bromnitroverbindungen aus; das Oel siedete bei 147° — 150° , löste sich in Alkalien und war identisch mit Monobromnitroäthan. Seine alkalische Lösung schied mit Brom ein öliges Bromprodukt aus, welches sich nicht mehr in Alkalien löste, ätzend roch und alle Eigenschaften von Dibromnitroäthan hatte; es siedete wie dieses bei 167° — 170° .

¹⁾ Ann. Chem. 180, 135.

Die sehr kleine, bis 120° siedende Portion, in welcher sich das durch Ersatz des Bromatoms im Monobromnitroäthan mittelst Wasserstoff gebildete Nitroäthan befinden konnte, wurde in Kalilösung gelöst; diese alkalische Lösung gab Nitrolsäurereaction.

Bei der Einwirkung des Zinkäthyls auf Monobromnitroäthan bilden sich also sec. Nitrobutan und Nitroäthan nach den Gleichungen:



Obgleich die bei der Reaction entweichenden Gase leider nicht gesammelt wurden, wählte ich doch für die Bildung des Nitroäthans von den zwei möglichen Bildungsweisen die oben beschriebene, weil in allen anderen Versuchen mit Zinkäthyl immer ungesättigte Kohlenwasserstoffe aufgefunden wurden.

Tertiäre Nitroparaffine.

Besonders interessant gestalteten sich die Versuche, in welchen die Haloidnitroverbindungen mit tertiärer Nitrogruppe $\equiv \text{CNO}_2$ angewandt wurden. Solche, die Gruppen $=\text{CBrNO}_2$, $-\text{CBr}_2\text{NO}_2$ und CCl_3NO_2 enthaltende Verbindungen ermöglichen den Uebergang von secundären und primären Nitroverbindungen in tertiäre.

Bis jetzt ist keine tertiäre Nitroverbindung in reinem Zustande dargestellt worden, nur ein Versuch zur Darstellung derartiger Verbindungen ist bekannt. Tscherniak¹⁾ versuchte nämlich, nach V. Meyer's Methode aus tert. Butyljodid und Silbernitrit tert. Nitrobutan zu bekommen; er erhielt ausser tert. Butylnitrit eine kleine Menge einer bei 110°—130° siedenden Flüssigkeit, deren niedrigere unter 100° (90°—100°) siedende Portion bei der Analyse für Kohlenstoff und Wasserstoff Zahlen aufwies, die mit der Formel $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ übereinstimmten und bei der Reduction, ausser Ammoniak, eine Base $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ gab, jedoch konnte sich diese in kleiner Menge auch aus Ammoniak und beigemischtem, nicht in Reaction mit Silbernitrit getretenem Butyljodid bilden.

¹⁾ Ann. Chem. 180, 155.

Ueber andere tertiäre Nitroverbindungen ist bis jetzt nichts bekannt. Indessen haben diese Verbindungen grosse Wichtigkeit für die Theorie der Nitroverbindungen von V. Meyer; sie sollen den primären und secundären Nitroverbindungen gegenüber nicht die für diese charakteristischen Reactionen mit Aetzkali, salpetriger Säure und Brom geben und sollen sich ganz wie aromatische Nitroverbindungen verhalten.

Weiter folgt die Beschreibung der Synthesen von tertiärem Nitrobutan, Nitropentan, eines von den Nitrohexanen (Methyldiäthylnitromethan) und eines der Nitroheptane (Triäthylnitromethan). Einige von diesen sind bei verschiedenen Versuchen erhalten, so ist z. B. tert. Nitrobutan aus drei verschiedenen Substanzen hergestellt und hat sich in allen Fällen identisch erwiesen.

Gleichzeitig mit der Bildung von oben genannten tertiären Nitroverbindungen durch Ersatz des Haloids der Haloidverbindungen mittelst Alkylen, vollziehen sich auch Reactionen, bei welchen Haloid theils durch Alkyl, theils durch Wasserstoff, oder durch diesen letzteren allein sich ersetzt, und die zur Bildung von sec. und prim. Nitroverbindungen führen; so bilden sich z. B. aus Chlorpikrin und Zinkäthyl ausser tert. Nitroheptan auch sec. Nitropentan, prim. Nitropropan und Nitromethan.

Synthese von tertiärem Nitrobutan.

Die Darstellung von tert. Nitrobutan ist mittelst Zinkmethyl aus drei Substanzen möglich: 1. aus sec. Bromnitropropan $(\text{CH}_3)_2\text{CBrNO}_2$, 2. aus Dibromnitroäthan $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{NO}_2$ und 3. aus Chlorpikrin CCl_3NO_2 .

1. Einwirkung von Zinkmethyl auf sec. Bromnitropropan.

Sec. Bromnitropropan war nach V. Meyer und Tscherniak's Methode bereitet, es siedete bei 152° — 154° und enthielt 47,30% Br; berechnet für $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrNO}_2$: 47,62% Br.

0,453 Grm. Substanz gaben 0,5036 Grm. AgBr.

Man fügt zu der Lösung von 51 Grm. Zinkmethyl in 70 Grm. Aether auf einmal die Lösung von 76 Grm. sec. Bromnitropropan in 40 Grm. Aether unter Abkühlen mit Eis-

wasser; die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelb und lässt keine anderen Veränderungen bemerken, nach ca. 4 Stunden nahm man die Abkühlung weg und der Kolben wurde Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Während dieser Zeit bildete sich auf dem Boden des Kolbens in der Flüssigkeit eine braune, durchsichtige, sehr fest an den Wänden haftende Masse. Das Produkt wurde mit Wasser zerlegt, indem man die Flüssigkeit, wie auch die feste Masse mit Glasstücken des zerschlagenen Kolbens in Eiswasser eintrug. Dabei bildete sich ein brennbares Gas und Zinkhydroxydniederschlag; da dieser aber die feste Substanz sehr fest umhüllte und dadurch die Einwirkung von Wasser verhinderte, so setzte man zur Auflösung des Niederschlages schwache Schwefelsäure zu. Dabei färbte sich infolge der Bildung von Propylpseudonitrol die Flüssigkeit schwach blau, man bekommt eine grüne oder braungefärbte, ätherische Schicht, auf schwach gelb gefärbter wässriger Lösung schwimmend. Vom Wasser abgehoben und mit Calciumchlorid getrocknet, wurde sie fractionirt. Obgleich die ätherische Lösung das unter Bildung von Stickstoffoxyden, Aceton und β -Dinitropropan beim Erhitzen sich zerlegende Propylpseudonitrol enthält, verunreinigten diese Substanzen die Portionen, in welchen tert. Nitrobutan und sec. Nitropropan zu suchen sind, gar nicht, da Aceton bei 56° und β -Dinitropropan bei 185° sieden, tert. Nitrobutan und sec. Nitropropan sich aber in den bei 110° — 130° siedenden Portionen befinden müssen.

Beim Fractioniren der ätherischen Flüssigkeit wurde das Destillat in folgenden Portionen gesammelt:

1. Bis 100° , 2. 100° — 120° , 3. 120° — 130° (14 Grm.),
4. (130° — 140° (5 Grm.) und 5. höher als 140° .

Nach drei Destillationen siedete die erste Portion bis 40° und stellte Aether vor, die zweite Portion war sehr klein, die vierte und fünfte hatte den Geruch nach Bromnitropropan. Die bei 120° — 130° siedende Portion konnte tert. Nitrobutan und daneben sec. Nitropropan enthalten; um ersteres vom letzteren zu befreien, wurde sie mit conc. wässriger Kalilösung so lange gut geschüttelt, bis keine Auflösung mehr stattfand, dann wurde das ungelöste Oel von der alkalischen Lösung

abgehoben, mit Wasser, schwacher Salzsäure und noch einmal mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Calciumchlorid getrocknet. Die Substanz stellte eine Flüssigkeit dar, die farblos, leicht beweglich und leichter als Wasser war; von 14 Grm. ursprünglicher Substanz blieben nach Bearbeitung mit Kalilösung 8 Grm. ungelöst; man gewann daraus 3 Fractionen:

1. Bis 127° (1 Grm.),
2. 127° — 128° ($5\frac{1}{2}$ Grm.) und
3. höher als 128° (1 Grm.).

Die Hauptportion, noch einmal überdestillirt, siedete bei 127° — $127\frac{1}{2}^{\circ}$ und schied bei gewöhnlicher Temperatur sehr schöne, dendritische Krystalle aus; doch erstarrte die Flüssigkeit nicht völlig; durch Abpressen in der Kälte bekommt man eine weisse, der Zähigkeit nach dem Wachs ganz ähnliche Masse, die vom Papiere sehr viele Fasern mitnimmt. Die so gereinigte Portion, möglichst von Papierfasern befreit, wurde analysirt.

0,2055 Grm. Substanz gaben 0,354 Grm. CO_2 u. 0,1643 Grm. H_2O .

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$:
C	46,97	46,6%
H	8,58	8,73 „

Besser wird die Substanz, wie folgt, gereinigt: man bringt die geschmolzene Masse in einen Scheidetrichter, der in den Kork eines Probirröhrchens eingesteckt ist, und lässt im Winter in der Kälte die Substanz im Scheidetrichter erstarren. Dann verbindet man die obere Oeffnung des Scheidetrichters mit einem Calciumchloridröhrchen, öffnet den Hahn und saugt die Luft durch das in den Kork eingesteckte Absaugrohr, zu gleicher Zeit aber auch die feste Masse durchtränkende Flüssigkeit, welche sich im Probirröhrchen sammelt. Wenn die ganze Flüssigkeit abgesaugt ist, schliesst man den Hahn, schmilzt die Krystalle im Scheidetrichter durch Erwärmen mit der Hand, lässt sie in der Kälte von neuem erstarren und saugt die nicht erstarrte Flüssigkeit von neuem ab; nach dreimaligem Schmelzen, Erstarren und Absaugen erhielt ich eine von Flüssigkeit völlig freie, feste, bei 24° schmelzende, krystallinische Masse; geschmolzen erstarrt sie bei $23,5^{\circ}$ und siedet bei 126° — $126,5^{\circ}$ bei 748 Mm. Druck; sie löst sich in allen Verhältnissen in Aether, Alkohol und Benzol, nicht in Wasser, ist leichter als

362 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

Wasser, hat einen scharfen Geschmack und riecht eigenthümlich säuerlich; ihre Dämpfe reizen die Augen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1711 Grm. Substanz gaben 0,2933 Grm. CO_2 u. 0,1865 Grm. H_2O .
0,2063 Grm. Substanz gaben 24,6 Ccm. Stickst. bei 20° u. 754 Mm. Dr.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$:
C	46,74	46,6 %
H	8,86	8,73 „
N	13,53	13,59 „

Die Dampfdichte, nach V. Meyer's Methode in Anilindampf bestimmt, ist: 1. 3,64, 2. 3,66; berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$: 3,57 (bezogen auf Luft).

- 0,0474 Grm. Substanz gaben 11 Ccm. N bei 16° u. 749 Mm. Dr.
- 0,0619 Grm. Substanz gaben 14,4 Ccm. N bei $17\frac{1}{2}^\circ$ u. 750 Mm. Dr.

Die Substanz wurde mittelst Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu Amin reducirt, dessen salzsaures Salz sich im Exsiccator aus alkoholischer Lösung in Form von grossen Tafeln ausschied, die bei ca. 270° schmolzen, doch nicht völlig; das Salz schnell zwischen Papier gepresst und bei 100° getrocknet, wurde analysirt.

0,1453 Grm. Salz gaben 0,1888 Grm. Chlorsilber.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$:
Cl	32,11	32,42 %.

Das Amin war primär, da es Carbylaminreaction gab.

Für die Bereitung des Chlorplatinats wurden die alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Amin auf dem Wasserbade abgedampft, und der zurückgebliebene orangegelb gefärbte, krystallinische Niederschlag in möglichst kleiner Menge absoluten Alkohols gelöst, die Lösung vom ungelösten Niederschlag getrennt und mit ca. 3 Volumen Aether bis zu einer schwachen Trübung versetzt; man bemerkte nach einstündigem Stehen auf dem Boden und an den Wänden des Probirröhrchens die Bildung der Krystalle; die Krystalle wuchsen merklich und, als sie sich nach einigen Stunden in grösserer Menge gebildet hatten, wurden sie von den Wänden mit dem Glasstabe abgerieben und auf ein trocknes Filter gebracht, mit Aether gewaschen, dann im Exsiccator oder bei 100° getrocknet. Sie enthielten 1. 35% Pt und 2. 34,8% Pt. Ber. für $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$: 35,07% Pt.

- 0,1 Grm. Chlorplatinat gaben 0,035 Grm. Pt.
- 0,0638 Grm. Chlorplatinat gaben 0,0222 Grm. Pt.

Dies alles spricht dafür, dass die ursprüngliche Verbindung die Zusammensetzung $C_4H_9NO_2$ hat und dabei die NO_2 -Gruppe unmittelbar an Kohlenstoff gebunden, dass sie also Nitrobutan ist.

Bis jetzt waren drei Nitrobutane ausführlich untersucht, zwei primäre und ein secundäres, das vierte theoretisch mögliche tertiäre Nitrobutan war gar nicht bekannt, abgesehen von einem Gemisch, welches sich in Tscherniak's Händen befand.

Tertiäres Nitrobutan siedet bei $126^\circ - 126,5^\circ$, niedriger als das primäre und secundäre; es unterscheidet sich den chemischen Eigenschaften nach scharf von diesen, es enthält keinen für die Reactionen von primären und secundären Nitroverbindungen unbedingt nöthigen Wasserstoff, deshalb wird es keine für jene charakteristischen Reactionen geben. Diese Ansicht, von V. Meyer ausgesprochen, wurde durch das Verhalten des obigen Nitrobutans bestätigt: es ist eine neutrale Substanz, beim Schütteln und Stehenlassen während einiger Tage mit starker alkalischer Lösung ist eine Auflösung der Substanz nicht zu bemerken; die alkalische Flüssigkeit, von ungelöster Substanz getrennt, giebt mit Kaliumnitritlösung und schwacher Schwefelsäure weder Nitrolsäure noch Pseudonitrol oder irgend welche andere Verbindung; mit Brom scheidet sie kein Bromprodukt aus; die Substanz selbst giebt beim Umschütteln mit Kaliumnitritlösung unter Zugabe schwacher Schwefelsäure kein Derivat; Brom wirkt ebenso wenig auf sie ein, weder direct, noch bei Anwesenheit von Alkali.

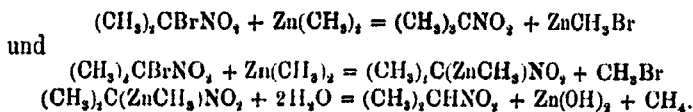
Aehnlich wie Trimethylcarbinol unter den einfachen Alkoholen, ist auch tert. Nitrobutan (Trimethylnitromethan) die einzige krystallinische Substanz unter den Mononitrokohlenwasserstoffen.

Die bei der obigen Darstellung des tert. Nitrobutans aus der bei $120^\circ - 130^\circ$ siedenden Portion erhaltene alkalische Lösung gab mit Brom ein schweres, ätzend riechendes, bei $152^\circ - 154^\circ$ siedendes, mit sec. Bromnitropropan identisches Oel. Dieselbe alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction, und dabei gebildetes Pseudonitrol, das, wie Propylpseudonitrol, bei 76° schmolz.

Also bilden sich durch Einwirkung des Zinkmethyls auf sec.

364 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

Bromnitropropan tert. Nitrobutan und sec. Nitropropan nach den Gleichungen:



2. Einwirkung von Zinkmethyl auf Dibromnitroäthan
($\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{NO}_2$).

(Synthese des tert. Nitrobutans ($(\text{CH}_3)_2\text{CNO}_2$, und sec. Nitropropans
($(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$).

Das Dibromnitroäthan war nach V. Meyer bereitet, es siedete bei 166° — 169° und enthielt 69,06% Br; berechnet für $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2$: 68,66%.

0,5566 Grm. Substanz gaben 0,9033 Grm. AgBr.

Man fügt beim Abkühlen mit Eiswasser zur Lösung von 66 Grm. Zinkmethyl in 120 Grm. Aether die Lösung von 70 Grm. Dibromnitroäthan in 130 Grm. Aether (vorerst sehr langsam und nachher alles auf einmal). Nach einigen Stunden erscheint auf dem Boden des Kolbens ein weisser, flockiger Niederschlag, und es beginnt sich Gas zu entwickeln; nach 4 Tagen ist die Gasausscheidung nicht mehr zu bemerken.

Der nach 2 Wochen beim Schütteln noch schwach rauchende Kolbeninhalt wurde, wie oben, mit Eiswasser zerlegt, und man erhielt, gleichfalls wie dort, ätherische Flüssigkeit; mit Calciumchlorid getrocknet, wurde sie fractionirt und das Destillat in folgenden Portionen gesammelt:

1. Bis 50° , 2. 50° — 110° , 3. 110° — 120° , 4. 120° — 125° (8 Grm.),
5. 125° — 130° , 6. 130° — 145° und 7. höher als 145° .

Die erste Portion siedete nach einigen Destillationen bei 36° und bestand aus Aether, die zweite war sehr klein, die sechste und siebente Portion rochen ätzend und enthielten tert. Nitrobutan mit Dibromnitroäthan; die vierte und fünfte Portion zusammen wurden mit Kalilösung sehr tüchtig geschüttelt, die ungelöst gebliebene kleine Schicht, von der wässrigen Lösung abgehoben und mit Calciumchlorid getrocknet, siedete bei 125° — 127° und war ihren Eigenschaften nach mit dem tertiären Nitrobutan identisch, sie hatte denselben eigenthümlich säuerlichen Geruch, brennenden Geschmack und seine

Dämpfe ätzten stark die Augen; doch blieb die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrte nur beim Abkühlen mit kaltem Wasser. Diese erstarrte Substanz, in der Kälte zwischen Papier gepresst, schmolz bei 23° — 24° , ganz wie das aus sec. Bromnitropropan dargestellte tert. Nitrobutan. Auch wie dieses charakterisirte es sich durch sein Verhalten: Unlöslichkeit in Aetzalkalien und Unfähigkeit, mit Brom und mit salpetriger Säure Derivate zu bilden. Da ich sehr wenig von dieser Substanz hatte, so analysirte ich die bei 125° — 127° siedende Flüssigkeit, ohne sie von der unbeträchtlichen Beimischung, welche die Erstarrung der Substanz bei gewöhnlicher Temperatur verhinderte, weiter zu reinigen.

0,0974 Grm. Substanz gaben 0,168 Grm. CO_2 u. 0,0794 Grm. H_2O .
0,1339 Grm. Substanz gaben 16,4 Ccm. Stickstoff bei 18° u. 751 Mm. Dr.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$:
C	47,03	46,6 %
H	9,07	8,73 „
N	13,97	13,59 „

Eine kleine Menge der Substanz wurde beim Reduciren, wie oben, in Amin übergeführt und aus seinem salzsauren Salze Chlorplatinat bereitet; es enthielt 34,76% Pt, berechnet für $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$: 35,07% Pt.

0,105 Grm. Chlorplatinat gaben 0,0865 Grm. Pt.

Die vom tert. Nitrobutan getrennte alkalische Lösung schied mit Brom ein schweres, ätzend riechendes Oel aus; mit Kalilösung und Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet, siedete es bei $153,5^{\circ}$ — 154° und enthielt 47,30% Br, berechnet für $\text{C}_3\text{H}_7\text{BrNO}_2$: 47,62% Br.

0,4289 Grm. Substanz gaben 0,4768 Grm. AgBr.

Dieselbe alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction; das dabei gebildete Pseudonitrol schmolz, wie Propylpseudonitrol, bei 76° .

Zum Nachweis von Nitroäthan wurden einige bei 110° — 120° überdestillirte Tropfen in Kalilösung gelöst: diese alkalische Lösung gab Nitrolsäurereaction, die Orangefärbung verschwand durch Ueberschuss der Säure und gegen Ende trat eine blaue Färbung ein durch das aus sec. Nitropropan (auch in dieser Portion vorhandene) gebildete Propylpseudonitrol.

Bei der Einwirkung des Zinkmethyls auf Dibromnitro-

366 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

äthan bilden sich also drei Nitroverbindungen: 1. tert. Nitrobutan, 2. sec. Nitropropan und 3. Nitroäthan:

1. $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{NO}_2 + 2\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = (\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2 + 2\text{ZnCH}_3 \cdot \text{Br}$.
2. $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{NO}_2 + 2\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{ZnCH}_3)\text{NO}_2 + \text{ZnCH}_2\text{Br} + \text{CH}_3\text{Br}$
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{ZnCH}_3)\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4$
 und
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2\text{NO}_2 + 2\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ZnCH}_3)_2\text{NO}_2 + 2\text{CH}_3\text{Br}$
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{ZnCH}_3)_2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + 2\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_4$.

Nitroäthan bildet sich in sehr kleiner Menge, Nitrobutan in grösserer und endlich Nitropropan in grösster Menge.

3. Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorpikrin.

Chlorpikrin (von Kahlbaum bezogen) wurde durch Destillation gereinigt, und der bei 112° — $112,5^\circ$ siedende Theil verwandt. Zur Lösung von 150 Grm. Zinkmethyl in 150 Grm. Aether wurde die Lösung von 80 Grm. Chlorpikrin in 40 Grm. Aether gegossen; die ganze Menge von Chlorpikrin wurde auf einmal unter Abkühlen des Kolbens mit Eiswasser und Umschütteln zugegossen. Dabei färbte sich die Flüssigkeit schwach gelb, und nach einer halben Stunde begann die Gasentwicklung, welche eine ganze Woche lang andauerte. Die Gase enthielten keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Reaction ist ganz gefahrlos.¹⁾

Nach $2\frac{1}{3}$ Monaten war der Inhalt des Kolbens eine dicke, schwach braune Flüssigkeit. Sie wurde mit Wasser wie oben zerlegt, und das ausgeschiedene Zinkhydroxyd in Schwefelsäure gelöst; dabei färbte sich die Flüssigkeit schwach blau. Das Produkt wurde wie oben verarbeitet, die ätherische, mit Calciumchlorid getrocknete Flüssigkeit, wurde fractionirt. Nach drei Destillationen wurden folgende Portion gesammelt:

1. Bis 50° , 2. 50° — 100° , 3. 100° — 120° , 4. 120° — 130° (4 Grm.), und höher als 130° hinterblieb eine zähe, schmierige Masse; ausser der ersten, aus Aether bestehenden Portion und der vierten

¹⁾ Nur einmal trat bei der Reaction eine furchtbare Explosion infolge Verstopfens des gasabführenden Rohres mit Zinkoxyd ein; um diese Gefahr zu vermeiden, wurden später in dem Korke drei gasabführende Quecksilberventile angebracht, beim Verstopfen des einen konnte das Gas durch das andere entweichen.

bei 120°—130° siedenden, waren alle übrigen sehr klein. Die bei 120°—130° siedende Portion wurde mit Kalilösung durchgeschüttelt, und die mit Wasser gewaschene, mit Calciumchlorid getrocknete ungelöste Menge wurde fractionirt; nach zwei Destillationen erhielt man 3 Grm. Substanz, die bei 125°—127° siedeten und beim Abkühlen zu einer festen, mit Flüssigkeit durchtränkten Masse erstarrten. Sie wurde von der Flüssigkeit wie oben bei dem tert. Nitrobutan befreit, und dann blieb die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die Krystalle schmolzen bei 23°, etwas niedriger, als das oben beschriebene tert. Nitrobutan. Die geschmolzene Substanz, mit Calciumchlorid getrocknet, wurde analysirt.

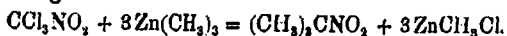
0,1627 Grm. Substanz gaben 0,275 Grm. CO₂ u. 0,125 Grm. H₂O.
0,2008 Grm. Substanz gaben 21,6 Ccm. Stickst. bei 17° u. 750 Mm. Dr.

	Gefunden:	Berechnet für C ₄ H ₉ NO ₂ :
C	46,09	46,6 %
H	8,53	8,73 „
N	14,02	13,59 „

Mittelst Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung reducirt sich die Substanz zu Amin, aus dessen salzsaurem Salz und Platinchlorid wie oben Chlorplatinat dargestellt wurde; es enthielt 34,52% Pt, berechnet für (C₄H₉NH₂HCl)₂PtCl₄: 35,07% Pt.

0,1408 Grm. Chlorplatinat gaben 0,0486 Grm. Pt.

Das so dargestellte tert. Nitrobutan bildet sich nach der Gleichung:



Andere Produkte der Reaction wurden hier nicht untersucht, dennoch ist es unzweifelhaft, dass auch hier neben der zu dem tert. Nitrobutan führenden Reaction auch die Bildung von Nitromethan, Nitroäthan und sec. Nitropropan stattfindet. (Die Anwesenheit des sec. Nitropropans zeigt die Blaufärbung der Flüssigkeit beim Ansäuern des mit Wasser zerlegten Produktes der Reaction mit Schwefelsäure.)

Da bei Reactionen von zinkorganischen Verbindungen mit Haloidnitroverbindungen immer Haloidzinkmonoalkyl sich bildet, wie z. B. hier ZnCH₂Cl, das beim Zerlegen mit Wasser Zinkhydroxyd, Methan und Zinkchlorid giebt, so ist die in wässrige Lösung übergegangene Chlormenge ein Maass der in

368 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

Reaction getretenen Haloidnitroverbindungen. Bei diesem Versuche fand ich in Wasserlösung 46,314 Grm. Cl; da 80 Grm. Chlorpikrin 51,793 Grm. Chlor enthalten, so waren 89,42%₀ des ganzen verfügbaren Chlors in Reaction mit Zinkmethyl getreten.

Synthese des tert. Nitropentans $((\text{CH}_3)_2\text{CNO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$.

Zum tert. Nitropentan kann man 1. vom sec. Bromnitropropan $(\text{CH}_3)_2\text{CBrNO}_2$ und 2. vom sec. Bromnitrobutan $\text{CH}_3 \cdot \text{CBrNO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ gelangen und zwar durch Einwirkung von Zinkäthyl, resp. Zinkmethyl. Beide Reactionen führen zu demselben tert. Nitropentan, Dimethyläthylnitromethan
 $(\text{CH}_3)_2\text{CNO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

1. Einwirkung von Zinkäthyl auf sec. Bromnitropropan.

Zu der Lösung von 34 Grm. Zinkäthyl in gleicher Menge Aether wurde tropfenweise, doch schnell genug die Lösung von 28 Grm. sec. Bromnitropropan in gleicher Menge Aether unter Abkühlen mit kaltem Wasser zugefügt; dabei war eine schwache Gasentwicklung zu bemerken, das Gas durch Brom geleitet, gab ein schwach gelb gefärbtes, durch angenehmen, süßlichen Geruch und Geschmack gekennzeichnetes, bei 131°—133° siedendes Oel, unzweifelhaft Aethylenbromid.

Der Kolbeninhalt wurde nach zweiwöchentlichem Stehen wie oben mit Wasser zerlegt und weiter verarbeitet; die erhaltene ätherische Flüssigkeit wurde mit Calciumchlorid getrocknet und fractionirt. Nach einigen Destillationen wurden ausser der grössten, bei 40° siedenden, aus Aether und kleinen Zwischenprodukten bestehenden Portion, zwei erhalten, die eine bei 120°—124° (6 Grm.) und die andere bei 130°—140° (3 Grm.) siedend. Alle höher als 120° siedende Portionen zusammen schüttelte man mit starker Kalilösung durch. Das ungelöste Oel, mit Calciumchlorid getrocknet, wurde überdestillirt; es siedete bei 145°—152°; nach zwei Destillationen sammelte man das Destillat in zwei Portionen: 1. 149°—151° (2 Grm.) und 2. 151°—152° (1 Grm.); die erste Portion wurde weiter untersucht, sie gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen. 369

1. 0,1875 Grm. Substanz gaben 0,2583 Grm. CO_2 u. 0,1197 Grm. H_2O .
2. 0,1305 Grm. Substanz gaben 0,243 Grm. CO_2 u. 0,1105 Grm. H_2O .
3. 0,1159 Grm. Substanz gaben 12 Cem. Stickst. bei 10° u. 720 Mm. Dr.
4. 0,1523 Grm. Substanz gaben 16,8 Cem. Stickst. bei 20° u. 744 Mm. Dr.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$:
C	51,22	50,78	—	—	51,28 %
H	9,67	9,41	—	—	9,40 „
N	—	—	11,73	12,34	11,96 „

Ihre Dampfdichte, nach V. Meyer's Methode bestimmt, ist 1. 2,79 und 2. 3,95; berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$: 4,05 (bezogen auf Luft).

1. In Anilindampf: 0,0434 Grm. Substanz gaben 10 Cem. bei $19\frac{1}{2}^\circ$ und 718 Mm. Druck.

2. In Aethylbenzoatdampf: 0,08 Grm. Substanz gaben 17 Cem. bei 18° und 700,8 Mm. Druck.

Die Substanz lieferte mit Zinn und Salzsäure ein Amin, das Carbylaminreaction gab, also primär war. Die wässrige Lösung von salzsaurem Amin, mit Platinchlorid und einigen Tropfen Salzsäure im Wasserbade abgedampft, hinterliess ein krystallinisches Chlorplatinat, welches, in wenig Alkohol gelöst und von dem ungelösten Niederschlag getrennt, nach Verdünnen mit 4—6 Volumen Aether bis zur eintretenden Trübung sich nach einigen Stunden in grossen, orangegelben Krystallen oder als feines, krystallinisches Pulver ausschied; es enthielt 33,53% Pt; berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$: 33,31% Pt.

0,1658 Grm. Chlorplatinat gaben 0,0556 Grm. Pt.

Unzweifelhaft ist die untersuchte Substanz tert. Nitropentan; von dem bis jetzt bekannten primären Nitropentan V. Meyer's und Stüber's¹⁾ und dem von mir in einem der hier beschriebenen Versuche erhaltenen secundären unterscheidet sich dieses nach seinem niedrigen Siedepunkte, seinem spec. Gew. und der Unfähigkeit, sich in Aetzalkalien zu lösen und mit salpetriger Säure und Brom Derivate zu bilden.

Tertiäres Nitropentan ist eine bewegliche, farblose, bei 149° — 151° unter 748 Mm. Druck siedende Flüssigkeit von saurem, dem tert. Nitrobutan ähnlichem Geruch und ätzendem Geschmack; seine Dämpfe reizen sehr heftig die Augen; es ist leichter als Wasser, sein spec. Gew. bei 0° ist 0,9783.

¹⁾ Ann. Chem. 171, 43.

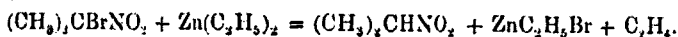
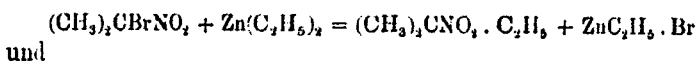
Die oben erhaltene alkalische Lösung, von dem in Alkali ungelösten tert. Nitropentan getrennt, gab Pseudonitrolreaction, das dabei gebildete Pseudonitrol schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 76°, ganz wie Propylpseudonitrol.

Mit Brom schied die alkalische Lösung ein schweres Oel aus, welches mit Kalilösung gewaschen, mit Wasserdampf überdestillirt und mit Calciumchlorid getrocknet bei 152°—155° siedete und sich in Alkalien nicht löste.

Das Oel enthielt 47,28% Br; berechnet für $C_3H_5BrNO_2$: 47,02% Br.

0,3775 Grm. Substanz gaben 0,4195 Grm. AgBr.

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf sec. Bromnitropropan bilden sich also: tert. Nitropentan und sec. Nitropropan den Gleichungen zufolge:



2. Einwirkung von Zinkmethyl auf sec. Bromnitrobutan.

Bromnitrobutan, aus sec. Nitrobutan bereitet, siedete bei 173°—176° unter starker Zersetzung. Für den Versuch wurde die mit Wasserdampf überdestillirte Substanz genommen; sie enthielt 44,17% Br, berechnet für $C_4H_8BrNO_2$: 43,95% Br.

0,272 Grm. Substanz gaben 0,2824 Grm. AgBr.

Die Lösung von 33 Grm. Bromnitrobutan in 20 Grm. Aether wurde zur Lösung von 34 Grm. Zinkmethyl¹⁾ in 45 Grm. Aether auf einmal zugegossen; dabei färbte sich die Flüssigkeit schwach gelb, Gas wurde kaum entwickelt.

Nach 3 Monaten wurde der beim Umschütteln noch stark rauchende Kolbeninhalt mit Wasser zerlegt und wie oben weiter verarbeitet. Die mit Calciumchlorid getrocknete ätherische Flüssigkeit wurde fractionirt und nach drei Destillationen das Destillat in folgenden Portionen gesammelt:

1. Bis 80°, 2. 80°—135°, 3. 135°—150° (12 Grm.) und
4. höher als 150° (1 Grm.)

¹⁾ Zufällig wurde ein grosser Ueberschuss von Zinkmethyl genommen.

Die erste Portion (die grösste) siedete nach einigen Destillationen bis 40° und bestand aus Aether, die zweite war sehr klein, die dritte, bei 135° — 150° siedende Portion löste sich theilweise in starker Kalilösung, der ungelöst gebliebene Theil (5 Grm.) siedete bei 146° — 150° sehr unregelmässig, der höher als 150° siedende, nicht überdestillirte Theil war braun gefärbt (wahrscheinlich vom beigemischten Bromnitrobutan, das bei der Destillation schon vor der Siedetemperatur sich zu zersetzen beginnt). Nach zwei bis drei Destillationen wurde die Substanz in zwei Portionen getheilt: bei 146° — 149° und 149° — 151° siedende (jede Portion wog 2 Grm.). Nach Aussehen, saurem Geruch, ätzendem Geschmack und nach den Reactionen waren beide Portionen ganz dem bei vorherigem Versuch dargestellten tert. Nitropentan ähnlich, doch zeigte die Analyse, dass die Substanz unrein war, darum wurden beide Portionen zusammen mit starker Kalilösung geschüttelt, dann mit schwacher Salzsäure und mit Wasser gewaschen; die mit Calciumchlorid getrocknete Substanz siedete bei 1. 149° — 151° und 2. 151° — 152° bei 748 Min. Druck, d. h. bei derselben Temperatur, wie das im vorigen Versuche dargestellte Nitropentan, doch auch diese Substanz war noch nicht ganz rein. Da eine weitere Reinigung, der kleinen Menge wegen, unmöglich war, so prüfte ich sie auf die für tert. Nitroverbindung charakteristischen Reactionen.

Gegen Actzkali, Brom und salpetrige Säure verhielt sie sich wie das oben beschriebene tert. Nitropentan ganz indifferent. Mit Zinn und Salzsäure lieferte sie ein Carbylaminreaction gebendes primäres Amin. Die wässrige Salzsäureaminlösung mit Platinchlorid im Wasserbade eingedampft, gab ein Chlorplatinat, das in möglichst kleiner Menge absoluten Alkohols gelöst und von ungelöstem Pulver getrennt, sich beim Versetzen mit 15—18 Volumen Aether auf den Wänden des Probirröhrchens als krystallinischer Niederschlag ausschied; es enthielt $33,52\%$ Pt, berechnet für $(C_5H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$: $33,31\%$ Pt.

0,0173 Grm. Chlorplatinat gaben 0,0058 Grm. Pt.

Eine andere Probe der sehr starken alkoholischen Chlorplatinatlösung, mit dreifachem Volum Aether versetzt, schied sogleich einen pulverigen, krystallinischen Niederschlag aus.

372 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2611 Grm. Chlorplatinat gaben 0,188 Grm. CO_2 u. 0,1073 Grm. H_2O .
 0,233 Grm. Chlorplatinat gaben 12,8 Ccm. Stickst. bei 17° u. 750 Mm. Dr.
 0,2151 Grm. Chlorplatinat gaben 0,0717 Grm. Platin.

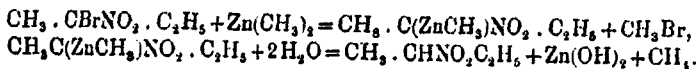
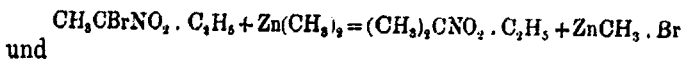
	Gefunden :	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{HCl})_3\text{PtCl}_4$:
C	19,87	20,54 %
H	4,77	4,79 "
N	5,29	4,79 "
Pt	33,33	33,81 "

Die alkalische, bei Darstellung von tert. Nitropentan oben erhaltene Lösung schied mit Brom ein schweres, ätzend riechendes Oel aus, das unter Zersetzung bei ca. 175° siedet. Zur Analyse wurde die mit Wasserdampf überdestillierte Substanz genommen; mit Calciumchlorid getrocknet, enthielt sie 44,29% Br, berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{BrNO}_2$: 43,95% Br.

0,3395 Grm. Substanz gaben 0,3534 Grm. AgBr.

Dieselbe alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction und schied dabei ein wie Butylpseudonitrol bei 58° schmelzendes Pseudonitrol aus.

Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf sec. Bromnitrobutan bilden sich also: tert. Nitropentan und sec. Nitrobutan:



Einwirkung von Zinkäthyl auf Dibromnitroäthan
 $(\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{NO}_2)$.

(Synthese von tert. Nitrohexan $\text{CH}_3\text{CNO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und sec. Nitrobutan $(\text{CH}_3\text{CHNO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$).

Für diese Reaction wurde nach V. Meyer's Methode dargestelltes bei 167° — 170° und 750 Mm. Druck siedendes Dibromnitroäthan verwendet; es enthielt 68,45% Br, berechnet für $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2$: 68,66% Br.

0,3942 Grm. Substanz gaben 0,6313 Grm. AgBr.

Da tert. Nitrohexan ganz bei derselben Temperatur wie das für den Versuch genommene Dibromnitroäthan siedet und bei der Reaction ein wenig von letzterem immer unangegriffen

bleibt, so ist keine Möglichkeit vorhanden, diese Substanzen von einander zu trennen; meine Versuche, reines tert. Nitrohexan darzustellen, blieben lange vergeblich, endlich gelang es, reines tert. Nitrohexan zu erhalten bei Versuchen, wo alles Dibromnitroäthan in Reaction eintrat.

Zur Lösung von 125 Grm. Zinkäthyl in 75 Grm. Aether wurde tropfenweise die Lösung von 80 Grm. Dibromnitroäthan in 40 Grm. Aether zugefügt, jeder Tropfen brachte ein besonderes Zischen hervor, und dabei entwickelte sich ein Gas, das ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthielt. Das Zugiessen des Dibromnitroäthans dauerte 10 Stunden lang; der Kolben wurde während der ganzen Zeit mit Eiswasser abgekühlt, auf dem Boden des Kolbens bildete sich dabei ein voluminöser weisser Niederschlag.

Nach 9 Tagen wurde der stark rauchende Kolbeninhalt mit Wasser, wie oben, zerlegt und weiter verarbeitet; die getrocknete ätherische Flüssigkeit wurde fractionirt, sie siedete grösstentheils bis 80°, nachher stieg das Thermometer schnell bis 135° und der ganze Rest ging bei 135°—145° (18 Grm.) über, nur eine sehr kleine Menge siedete höher, roch ätzend nach Dibromnitroäthan und war viel schwerer als Wasser, obgleich alle übrigen Portionen leichter oder nur ein wenig schwerer als Wasser waren. Nach zwei Destillationen siedete die erste Portion bis 40° und bestand aus Aether, die anderen, ausgenommen die bei 136°—142° siedende Portion, waren sehr klein.

Da in diesem Versuche, wegen der Anwesenheit des Dibromnitroäthans, die Darstellung von tert. Nitrohexan unmöglich war, so untersuchte ich hier nur die neben ihm gebildeten Substanzen.

Die bei 136°—142° siedende Portion gab nach Fractioniren den bei 138°—140° und 750 Mm. Druck siedenden Haupttheil.

1. 0,16 Grm. Substanz gaben 0,2642 Grm. CO₂ u. 0,1274 Grm. H₂O.
 2. 0,1898 Grm. Substanz gaben 0,2992 Grm. CO₂ u. 0,14 Grm. H₂O.
- 0,1944 Grm. Substanz gaben 23,5 Cem. Stickst. bei 12° u. 718 Mm. Dr.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	C ₄ H ₉ NO ₂ :
C	45,03	45,13	46,6 °
H	8,85	8,60	8,73 „
N	—	13,54	13,59 „

Die Analysenzahlen sind denen des Nitrobutans nahe, obgleich für Kohlenstoff eine anderthalb Procent niedrigere Zahl gefunden wurde. Verschiedene Reinigungsmethoden gaben kein reineres Produkt, mehrmalige Destillation, Lösen in Kalilösung und Ausscheidung aus alkoholischer Lösung mittelst Säure, partielle Reducirung der Substanz mittelst Zink und Schwefelsäure in wässriger und alkoholischer Lösung und nachherige Destillation mit Wasserdampf, alles dies gab keine reinere Substanz; doch alle Eigenschaften und Reactionen lassen keinen Zweifel, dass die dargestellte Substanz sec. Nitrobutan ist. Es stellt eine dem von mir oben und früher von V. Meyer und Locher¹⁾ dargestellten secundären Nitrobutan ähnliche, bei 138°—140° siedende Flüssigkeit vor, löst sich in wässrigem Kali und lässt dabei nur einige Tropfen von öligem Flüssigkeit ungelöst. Die alkalische Lösung, von der ungelösten Substanz getrennt, diente zur Bereitung des Bromnitrobutans und Butylpseudonitrols.

Mit Brom schied die alkalische Lösung ein schweres, ätzend riechendes Oel aus, das bei 173°—176° unter Zersetzung siedete. Für die Analyse wurde die Substanz mit Wasserdampf überdestillirt und mit Calciumchlorid getrocknet; sie enthielt 44,05% Br, berechnet für $C_4H_8BrNO_2$: 43,95% Br.

0,523 Grm. Substanz gaben 0,5414 Grm. AgBr.

Sec. Bromnitrobutan ist eine nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit zwar ätzendem Geruch, aber bei weitem weniger als es bei einfacheren Homologen desselben der Fall ist; sein spec. Gew. bei 0° ist 1,5364; als sec. Bromnitroverbindung ist es neutral, in Alkalien unlöslich. Die obige alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction und schied dabei ein wie Butylpseudonitrol bei 58° schmelzendes Pseudonitrol aus.

Die Substanz lieferte mit Zinn und Salzsäure ein Amin, dessen salzsaures Salz, in wenig Alkohol gelöst und mit alkoholischem Platinchlorid gemischt, nach Abfiltriren eine Lösung gab, die beim Versetzen mit Aether ein krystallinisches Chlorplatinat ausschied; es enthielt 35,31% Pt, berechnet für $(C_4H_9NH_2HCl)_2PtCl_4$: 35,07% Pt.

0,1096 Grm. Chlorplatinat gaben 0,0886 Grm. Pt.

¹⁾ Ann. Chem. 180, 134.

Auf die Möglichkeit der Bildung von Nitroäthan bei obiger Reaction weist die Beobachtung hin, dass sich die zwischen 80° und 135° überdestillirten Tropfen der Reactionsprodukte in wässrigem Kali lösten und die alkalische Lösung Nitrolsäurereaction gab. Nach Verschwinden der Orangefärbung beim Ansäuern farbte sich die Flüssigkeit blau von dem dabei aus dem in dieser Portion vorhandenen secundären Nitrobutan gebildeten Butylpseudonitrol.

Bei Versuchen, deren Produkte keinen ätzenden Geruch hatten, die folglich kein unangegriffenes Dibromnitroäthan enthielten, wurde für die Darstellung des tert. Nitrohexans der höher als 140° siedende Theil mit starker Kalilösung bearbeitet, die ungelöste Flüssigkeit mit Calciumchlorid getrocknet und fractionirt. Aus 6 Grm. der ungelösten Flüssigkeit schied sich nach einigen Destillationen ein bei 170° — 172° und 749 Mm. Druck siedender Theil aus, der 3 Grm. wog.

1. 0,2605 Grm. Substanz gaben 0,5229 Grm. CO_2 u. 0,2338 Grm. H_2O .
 2. 0,2616 Grm. Substanz gaben 0,5295 Grm. CO_2 u. 0,2308 Grm. H_2O .
- 0,2567 Grm. Substanz gaben 23,5 Ccm. Stickst. bei 16° u. 746 Mm. Dr.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$:
C	55,37	55,19	54,96 „
H	9,95	9,78	9,92 „
N	—	10,47	10,68 „

Die Dampfdichte, nach V. Meyer's Methode in Aethylbenzoeatdampf bestimmt, ist 4,49; berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$: 4,53 (bezogen auf Luft).

0,0675 Grm. Substanz gaben 12,6 Ccm. bei $14\frac{1}{2}^{\circ}$ u. 751 Mm. Druck.

Mittelst Zinn und Salzsäure reducirt sich die Substanz zu Amin, das Carbylaminreaction gab. Die wässrige Lösung von salzsaurem Amin, mit Platinchlorid auf dem Wasserbade eingedampft, gab ein Chlorplatinat, das in wenig absolutem Alkohol gelöst, sich beim Versetzen mit zehnfacher Menge Aether als orangegelbes, krystallinisches Pulver ausschied; es enthielt 32,09% Pt, berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$: 31,85% Pt.

0,1882 Grm. Chlorplatinat gaben 0,0604 Grm. Pt.

Die untersuchte Substanz ist also eins der Nitrohexane. Ausser diesem ist erst in neuester Zeit noch ein Nitrohexan

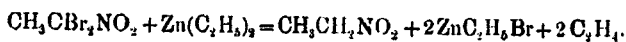
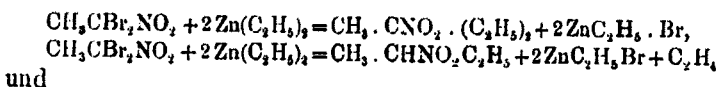
376 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

von der Zusammensetzung: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHNO}_2 \cdot \text{CH}_3$, mit der Siedetemperatur 176° und dem spec. Gew. 0,9509 von M. Konowalow¹⁾ dargestellt worden.

Tert. Nitrohexan ist eine bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und einem ätzenden, brennenden Geschmack, die bei 170° – 172° und 749 Mm. Druck siedet; sein spec. Gew. bei 0° ist 0,9775. Von dem von M. Konowalow dargestellten sec. Nitrohexan unterscheidet es sich durch niedrigeren Siedepunkt; sein spec. Gew. ist etwas grösser als das des sec. Nitrohexans, ganz so wie es in der Pentanreihe der Fall ist.

In starker Kalilösung ist es unlöslich, mit Brom giebt es kein Bromprodukt und mit salpetriger Säure keine Nitrosäure, kein Pseudonitrol oder irgend welches andere Derivat.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dibromnitroäthan bilden sich also tert. Nitrohexan, sec. Nitrobutan und Nitroäthan:



In grösster Menge entsteht sec. Nitrobutan, dann folgen tert. Nitrohexan und in kleinster Menge Nitroäthan.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorpikrin (CCl_3NO_2).

(Synthese von tert. Nitroheptan $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CNO}_2$, sec. Nitropentan $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHNO}_2$ und primär. Nitropropan $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$).

Zur Lösung von 294 Grm. Zinkäthyl in 180 Grm. Aether wurde die von 125 Grm. Chlorpikrin in 130 Grm. Aether zugegossen. Das Zugiessen geschah sehr sorgfältig, tropfenweise unter Abkühlen des Kolbens mit Eiswasser ausgeführt, und dauerte den ganzen Tag, dabei färbte sich die Flüssigkeit unter Gasentwicklung grüngelb. Nahe dem Ende des Zugießens rauchte beim Umschütteln der Kolbeninhalt nicht mehr. Die Gase enthielten ungesättigte Kohlenwasserstoffe, durch Brom geleitet gaben sie ein bei 131° – 133° und 763 Mm. Druck siedendes, schweres, gelb gefärbtes Oel, das $84,75\%$ Br enthielt, berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$: $85,10\%$ Br.

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 23, Ref. 217.

0,3287 Grm. Substanz gaben 0,6547 Grm. AgBr.

Die Gase enthielten folglich Aethylen.

Nach achttägigem Stehen wurde das Produkt der Reaction wie oben mit Wasserdampf zerlegt und weiter verarbeitet. Die getrocknete ätherische Flüssigkeit wurde fractionirt; nach einigen Destillationen sammelte man folgende Portionen:

1. Bis 80°, 2. 80°—95° (2 Grm.), 3. 95°—105° (10 Grm.),
4. 105°—180° (2 Grm.), 5. 130°—150° (3 Grm.), 6. 150°—160° (11 Grm.)
- und 7. höher als 160° (14 Grm.).

Die höher als 105° siedenden Portionen waren schwach grün, und der Rückstand (höher als 160° siedend) dunkelbraun gefärbt. Der über 160° siedende Theil wurde mit starker Kalilösung geschüttelt, mit Wasser, verdünnter Salzsäure und noch einmal mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf überdestillirt. Im Destillate wurde die leichte, schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, nachdem sie mit Calciumchlorid getrocknet war, fractionirt; das Thermometer stieg sehr schnell bis 185° und dann langsam bis 205°. Das Destillat wurde in folgende Portionen zerlegt:

1. 185°—190°, 2. 190°—195°, 3. 195°—200°, 4. 200°—205° und
5. höher als 205°.

Jede von ihnen wog etwa 2 Grm. und keine gab gute Analysenzahlen. Es gelang mir nicht, eine ganz reine Substanz zu bekommen; dessen ungeachtet zeigte das bei der Reduction der Substanz erhaltene Heptylamin unzweifelhaft, dass es Nitroheptan war und die allen anderen tertiären Nitroverbindungen gemeinsamen Eigenschaften zeigten seinen tertiären Charakter.

Spec. Gew. der bei 185°—190° siedenden Substanz bei 0° ist 0,9549, das kleinste unter allen anderen bekannten Nitrokohlenwasserstoffen. Beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure gab es Amin, mit Carbylaminreaction; sein salzsaures Salz enthielt 23,94% Cl, berechnet für $C_7H_{15}NH_2 \cdot HCl$: 23,43% Cl.

0,0897 Grm. Salz gaben 0,0868 Grm. AgCl.

Die alkoholische Lösung des Salzes mit Platinchlorid abgedampft, hinterliess ein Chlorplatinat, welches in einer sehr kleinen Menge absoluten Alkohols gelöst, sich beim Versetzen mit 10—15 Volumen Aether in grossen Tafeln ausschied.

378 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

1. 0,228 Grm. Substanz gaben 0,2164 Grm. CO₂ u. 0,1173 Grm. H₂O.
0,148 Grm. Substanz gaben 0,0449 Grm. Pt.
0,2951 Grm. Substanz gaben 12,2 Cem. Stickst. bei 18° u. 750 Mm. Dr.
2. (Nach Kjeldahl) 0,161 Grm. Substanz gaben 0,0069 Grm. Stickst.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	(C ₇ H ₁₅ NH ₂ HCl) ₂ PtCl ₄ :
C	25,88	—	26,25 %
H	5,72	—	5,62 „
N	4,75	4,28	4,37 „
Pt	30,33	—	30,45 „

Die Nitroverbindung selbst löst sich in wässrigem Kali gar nicht und giebt kein Derivat mit Brom noch mit salpetriger Säure, d. h. besitzt die für die tert. Nitroverbindungen charakteristischen negativen Eigenschaften. Nach ihrer Bildung aus Chlorpikrin und Zinkäthyl ist dieselbe Triäthylnitromethan (C₂H₅)₃.CNO₂.

Neben der Bildung des tert. Nitroheptans ist in Folge partieller Ersetzung von Chloratomen, theils durch Wasserstoff, theils durch Aethylgruppen, oder durch Wasserstoff allein, die Bildung von sec. Nitropentan (C₂H₅)₂CHNO₂, primär. Nitropropan C₂H₅.CH₂NO₂ und Nitromethan CH₃NO₂ möglich.

Schüttelt man den bei 130°—160° siedenden Theil der Produkte mit starker Kalilösung, so löst er sich grösstentheils; man trennt die alkalische Lösung vom ungelösten tert. Nitroheptan und prüft sie auf secundäres Nitropentan. Sie giebt Pseudonitrolreaction und scheidet dabei eine halb feste, grün gefärbte Masse aus, die vom Wasser getrennt und zwischen Papier gepresst, aus farblosen Tafeln bestand, die sich sehr leicht in schwach erwärmtem Chloroform mit blauer Farbe lösten. Aus Chloroformlösung krystallisirt färbten sich die prismatischen Krystalle des Pseudonitrols bei 63° blau und schmolzen bei 65°—66° unter Zersetzung.

Die Substanz ist offenbar den bekannten Propyl- und Butylpseudonitrolen analog, sie ist wie diese in Wasser und Alkohol unlöslich, in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform aber, besonders in warmem, gut löslich; sie unterscheidet sich von ihnen durch ihren Schmelzpunkt.

Mit Brom scheidet die alkalische Lösung ein schweres Oel

aus, das mit Alkali gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet, bei ca. 180° siedet, jedoch beginnt es schon früher unter Braunfärbung und Ausscheidung von Bromwasserstoff sich zu zersetzen. Reines Bromprodukt wurde aus alkalischer Lösung mittelst Brom hergestellt, mit Alkali gewaschen, mit Wasserdampf überdestillirt und getrocknet analysirt; es enthielt 40,92% Br, berechnet für $C_5H_{10}BrNO_2$: 40,81% Br.

0,551 Grm. Substanz gaben 0,53 Grm. AgBr.

Sec. Bromnitropentan stellt ein schweres, kaum gelb gefärbtes, in Wasser und Alkali unlösliches Oel dar, es riecht ätzend, aber der Geruch kann nicht mit dem von Bromderivaten der einfacheren Nitroparaffine verglichen werden, da er viel weniger ätzend als bei jenen ist. Sein spec. Gew. ist bei 0° 1,4562. Sein Molekulargewicht, nach Raoult-Beckmann's Methode in Benzollösung bestimmt, ist: 1. 194 und 2. 196; berechnet für $C_5H_{10}BrNO_2$: 196.

	1.	2.
Gewicht des Benzols	8,1161 Grm.	8,2696 Grm.
„ der Substanz	0,1595 „	0,3426 „
„ „ „ in 100 Grm. Benzol	1,8913 „	4,1429 „
Erstarrungspunkterniedrigung	0,477°	1,033°.

Der höher als 130° siedende und in Aetzkali lösliche Theil der Produkte war folglich wesentlich sec. Nitropentan. Bei einem Versuche wurde auch aus dem bei 150°—160° siedenden Theile sec. Nitropentan selbst dargestellt.

Nach einigen Destillationen wurde dieser Theil in folgende Portionen getheilt:

1. Bis 152°, 2. 152°—155°, 3. 155°—157° und 4. höher als 157°.

Die zweite, die grösste, bei 152°—155° siedende Portion wurde weiter untersucht.

Analyse:

1. 0,1122 Grm. Substanz gaben 0,2122 Grm. CO_2 u. 0,0981 Grm. H_2O .
 2. 0,1762 Grm. Substanz gaben 0,3304 Grm. CO_2 u. 0,1488 Grm. H_2O .
- 0,2271 Grm. Substanz gaben 23,6 Ccm. Stickst. bei 20° u. 745 Mm. Dr.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_5H_{11}NO_2$:
C	51,57	51,13	51,28%
H	9,71	9,38	9,4 „
N	—	11,65	11,96 „

Die Dampfdichte, nach V. Meyer's Methode in Aethyl-

380 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

benzoadampf bestimmt, ist: 4,13; berechnet für $C_6H_{11}NO_2$: 4,05 (bezogen auf Luft).

0,0851 Grm. Substanz gaben 18,2 Ccm. bei $14\frac{1}{2}^\circ$ u. 751 Mm. Druck.

Die Substanz, mit Zinn und Salzsäure reducirt, gab ein Amin, das Carbylaminreaction zeigte. Salzsaures Amin in wenig absolutem Alkohol gelöst, gab mit Platinchlorid eine Chlorplatinatlösung, die von den kleinen Mengen des ausgeschiedenen Pulvers getrennt, beim Versetzen mit mehr als zehnfachem Volumen Aether grosse Tafeln ausschied. Das Chlorplatinat gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1704 Grm. Substanz gaben 0,1266 Grm. CO_2 u. 0,0757 Grm. H_2O .

0,1286 Grm. Substanz gaben 0,0432 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_{11}NH_2.HCl.PtCl_4)$:
C	20,26	20,54 %
H	4,94	4,79 „
Pt	33,59	33,37 „

Unzweifelhaft war die Substanz, aus welcher das Amin entstand, Nitropentan, und sein Verhalten gegen Alkalien, Brom und salpetrige Säure zeigte, dass es secundäres Nitropentan war.

Sec. Nitropentan ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von aromatischem, an Pfeffermünze erinnernden Geruch, siedet bei 152° — 155° und 746 Mm. Druck und ist in Alkalien löslich. Die alkalische Lösung des Nitropentans reagirt mit salpetriger Säure unter Bildung von bei 66° schmelzendem Amylpseudonitrol und bildet mit Brom ein nicht unzersetzt siedendes, in Alkalien unlösliches Monobromnitropentan. Es ist leichter als Wasser und ein wenig leichter als tert. Nitropentan, spec. Gew. bei 0° 0,9757.

Seiner Bildung aus Chlorpikrin und Zinkäthyl nach ist das sec. Nitropentan Diäthylnitromethan.

Nun sind von Nitroverbindungen der Pentareihe drei, ein primäres von V. Meyer und Stüber, und zwei von mir dargestellte sec. und tert. Nitropentane, bekannt; das erste von ihnen zeigt die Fähigkeit, mit salpetriger Säure Amylnitrosäure, das zweite Amylpseudonitrol, das dritte aber die Unfähigkeit, irgend ein Derivat mit salpetriger Säure zu bilden. Ihre Siedepunkte erniedrigen sich vom primären zum tertiären, und die spec. Gewichte sind für das primäre das grösste, für secun-

däres das niedrigste und für tertiäres das mittlere, ähnlich wie in der Hexanreihe.

Der bei 120°—130° siedende Theil der Reactionsprodukte wurde auf primäres Nitropropan geprüft. Die daraus mit wässrigem Kali erhaltene Lösung gab Nitrolsäurereaction; da diese Portion auch wenig sec. Nitropentan enthielt, so färbte sie sich gegen Ende des Ansäuerns blau von dem gebildeten Amylpseudonitrol.

Der bei 95°—105° siedende Theil wurde auf Nitromethan geprüft, dessen Bildung aus Chlorpikrin möglich war. Beim Fractioniren gab dieser Theil die bei 96°—99° siedende Portion. Der Siedetemperatur nach ist die Substanz dem Nitromethan sehr nahe, bei der Analyse aber gab sie ganz von den des Nitromethans abweichende Zahlen.

0,1789 Grm. Substanz gaben 0,4099 Grm. CO₂ u. 0,1707 Grm. H₂O.
0,2386 Grm. Substanz gaben 14 Cem. Stickst. bei 15° u. 740 Mm. Dr.

	Gefunden:	Berechnet für C ₇ H ₁₅ NO ₂ :
C	62,48	19,67 %
H	10,60	4,92 „
N	6,69	22,95 „

Auch ihren Eigenschaften nach unterscheidet sie sich scharf von Nitromethan, sie ist leichter als Wasser und in wässrigen Alkalien nur wenig löslich. Obwohl die Untersuchung dieser Substanz zufälliger Weise nicht zu Ende geführt werden konnte, so halte ich sie doch für ein Gemisch von Heptylen mit Nitromethan.

Das theoretisch zu erwartende Heptylen (Diäthylmethyläthylen) siedet ganz bei derselben Temperatur wie obige Substanz und ist leichter als Wasser. Beim Zufügen von Brom erwärmt sich die Substanz stark, und es findet Entfärbung des Broms statt; beim Zugießen des Wassers hinterbleibt ein schweres Oel, wahrscheinlich Heptylenbromid.

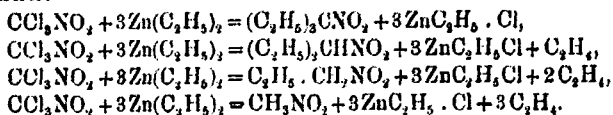
Die Anwesenheit von Nitromethan im Gemische ist klar aus der Bildung des amorphen, explosiven, weissen Niederschlages von Natriumnitromethan beim Zufügen von alkoholischem Natron zur Substanz und aus der Bildung der alkalischen Lösung (beim Durchschütteln der Substanz mit wässrigem Alkali), die Nitrolsäurereaction giebt.

Heptylen enthält 85,71% C und 14,28% H; die oben bei

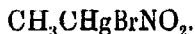
382 Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

der Analyse der Substanz gefundenen Zahlen fallen zwischen diese und die Zahlen des Nitromethans.

Durch Einwirkung des Zinkäthyls auf Chlorpikrin bilden sich also tert. Nitroheptan (Triäthylnitromethan), sec. Nitropentan (Diäthylnitromethan), prim. Nitropropan und Nitromethan:



Aehnlich den zinkorganischen Verbindungen reagiren auch die Quecksilberalkyle; so wirkt Quecksilberäthyl auf Monobromnitroäthan und auf Dibromnitroäthan ohne Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam ein, beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr energisch unter Entwicklung von brennbaren Gasen und Bildung von farblosen, in Wasser unlöslichen, aber in Alkohol und Aether, besonders in warmem Aether, löslichen, sublimirbaren Tafeln. Die Krystalle, mehrmals aus warmem Aether krystallisirt, waren dem Bromgehalt nach das Quecksilberderivat des Monobromnitroäthans



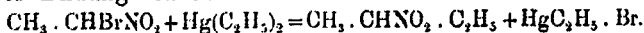
0,7498 Grm. Substanz gaben 0,4035 Grm. AgBr.

Gefunden: Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{HgBrNO}_2$:

Br 22,89 22,66 %.

Das flüssige Produkt der Reaction aus Monobromnitroäthan wurde mit wässrigem Kali durchgeschüttelt, und die dabei erhaltene alkalische Lösung färbte sich blau beim Zufügen von Kaliumnitrit und Schwefelsäure und schied das bei 58° (wie Butylpseudonitrol) schmelzende Pseudonitrol aus.

Also auch hier ersetzt sich Haloid durch die Aethylgruppe unter Bildung von sec. Nitrobutan:



Schluss.

Bei allen oben beschriebenen Reactionen wirkt die zinkorganische Verbindung auf die Haloidnitroverbindung in dreierlei Weise unter Ersatz des Haloids: 1. mittelst Alkylgruppen. 2. durch Wasserstoff und 3. theils durch jene, theils durch diesen.

Die erste Reaction führt zur Bildung von complicirteren sec. und tert. Nitroverbindungen¹⁾; so geben:

	Mit Zinkmethyl:	Mit Zinkäthyl:
Monobromnitroäthan	Sec. Nitropropan	Sec. Nitrobutan
Sec. Bromnitropropan	Tert. Nitrobutan	Tert. Nitropentan
Sec. Bromnitrobutan	Tert. Nitropentan	—
Dibromnitroäthan	Tert. Nitrobutan	Tert. Nitrohexan
Chlorpikrin	Tert. Nitrobutan	Tert. Nitroheptan

Die zweite Reaction führt zur Bildung der primären und secundären Nitroverbindungen, deren Haloidderivate zur Reaction verwendet waren; so bilden:

	Mit Zinkmethyl:	Mit Zinkäthyl:
Monobromnitroäthan	Nitroäthan	Nitroäthan
Sec. Bromnitropropan	Sec. Nitropropan	Sec. Nitropropan
Sec. Bromnitrobutan	Sec. Nitrobutan	Sec. Nitrobutan
Dibromnitroäthan	Nitroäthan	Nitroäthan
Chlorpikrin	—	Nitromethan

Also sind die Endprodukte der Reactionen mit Zinkmethyl wie Zinkäthyl dieselben, doch verläuft die Reaction in beiden Fällen verschieden; während bei der Reaction mit Zinkäthyl sich immer Aethylen und Wasserstoff bilden, der sogleich substituierend wirkt, bilden sich mit Zinkmethyl keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe (und Wasserstoff) und die Ersetzung des Haloids wird in zwei Phasen vor sich gehen: zunächst tritt die Zinkmonomethylgruppe ein, die weiter durch Wasser, der Gleichung gemäss: $ZnCH_3 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + CH_4 + H$ abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt wird.

Bei der dritten Reaction finden die zwei oben angeführten Reactionen gleichzeitig statt; sie erfolgt nur in Fällen, wo Haloidnitroverbindungen nicht weniger als zwei Haloidatome enthalten und führt zur Bildung von complicirteren primären und secundären Nitroverbindungen, als die, deren Haloidderivate zur Reaction genommen waren; so bilden:

	Mit Zinkmethyl:	Mit Zinkäthyl:
Dibromnitroäthan	Sec. Nitropropan	Sec. Nitrobutan
Chlorpikrin	—	Sec. Nitropentan und prim. Nitropropan.

Neu-Alexandria (Russland).

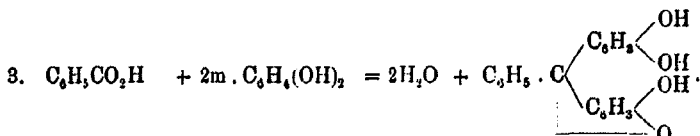
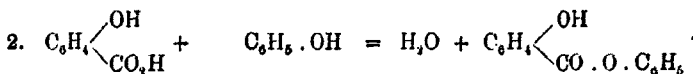
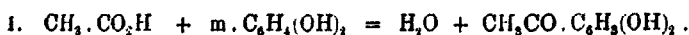
¹⁾ Auch primäre Nitroverbindungen können bei solcher Reaction aus Monobromnitromethan gebildet werden; so habe ich aus diesem und Zinkäthyl in einem Versuche, der oben nicht beschrieben ist, primäres Nitropropan erhalten.

Condensationsprodukte einbasischer Säuren mit Resorcin;

von

G. Cohn.

Die Condensation einbasischer Säure mit Phenolen verläuft je nach den Versuchsbedingungen ausserordentlich verschieden. Wenn man von einzelnen speciellen Fällen absieht, dass z. B. die Salicylsäure unter Umständen mit Phenolen zu Xanthonen zusammentritt, dass die Zimmtsäure das Resorcin in die doppelte Bindung aufnimmt und dass bei der Einwirkung von Aepfelsäure auf Phenole Cumarine entstehen, so geht die Condensation der Säuren mit Phenolen nach folgenden Gleichungen vor sich:



Im ersten Falle resultiren also Oxyketone, im zweiten Ester, im dritten Triphenylmethanderivate von ausgesprochenem Farbstoffcharakter. Die nach der dritten Reaction gebildeten Körper sind trotz ihrer auffallenden Eigenschaften bisher nur wenig eingehend studirt worden. O. Fischer¹⁾ machte zuerst darauf aufmerksam, dass Benzoësäure beim Verschmelzen mit Resorcin und Chlorzink einen fluorescirenden Farbstoff bildet und sprach die Vermuthung aus, dass dieser dem von Döbner²⁾ dargestellten Resorcinbenzeïn nahestände. Kurze Zeit darauf wies Carl Zulkowsky³⁾ auf die Verwendung einbasischer Säuren als Farbstoffcomponenten hin, doch auch ohne die Conden-

¹⁾ Ann. Chem. 1881, 206, 137.

²⁾ Ber. (1880) 13, 610. Conf. D.R.P. Nr. 4322.

³⁾ Wien. Mon. 5, 221—227.

sationsprodukte eingehend zu studiren. Beide Forscher übersehen, dass die Bildung fluorescirender Farbstoffe aus dem Resorcin auch ohne die Anwesenheit aromatischer Säuren durch die blosse Einwirkung des Chlorzinks vor sich geht, dass also die qualitative Ausführung der Reaction nicht die Theilnahme der Säure an der Farbstoffbildung garantiert. Erwähnen wir noch das von Nencki und Sieber¹⁾ dargestellte Acetfluorescein und das aus Ameisensäure und Resorcin gebildete Resaurin, so haben wir wohl das Wesentliche mitgetheilt, was über die aus einbasischen Säuren und Phenolen, speciell Resorcin entstehenden Farbstoffe bekannt ist. Es mochte interessant erscheinen, die Allgemeinheit jener Reaction zu prüfen und einige typische Vertreter dieser „Fluoresceine“ darzustellen. Daneben war noch eine zweite Frage zu entscheiden. Wie O. Fischer gezeigt hat, entsteht durch Condensation des Dimethylanilins mit Benzoesäureanhydrid oder mit Benzotrichlorid oder mit Benzaldehyd immer ein und derselbe Körper, das Malachitgrün. (Aus Benzaldehyd natürlich zuerst die Leukobase.) Hiernach musste erwartet werden, bei der Einwirkung des Resorcins auf jene Körper, die alle denselben Complex $C_6H_5-C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ enthalten, dasselbe Endprodukt zu erhalten. Das ist nun nicht der Fall, wie ein Vergleich der auf den verschiedenen Wegen dargestellten Substanzen lehrt. Wir führen unten weiter aus, dass merkwürdiger Weise nur die aus Benzoesäure und Benzotrichlorid entstehenden Farbstoffe mit einander identisch sind, dagegen der aus Benzaldehyd erhaltene Körper von den anderen verschieden ist.

Jene aus dem Resorcin durch Condensation mit aliphatischen Säuren gebildeten Farbstoffe zeigen in ihren Eigenschaften eine so auffallende Uebereinstimmung, dass nach der Beschreibung einiger Vertreter dieser Körperklasse eine eingehende Behandlung der anderen überflüssig erscheint. Alle sind Säurefarbstoffe. Gemeinsam ist ihnen die intensive grüne Fluorescenz der alkalischen Lösung, die Schwerlöslichkeit in den meisten Solventien, die Eigenschaft, durch Aufnahme von Halogenen in ihrer Nüance derart beeinflusst zu werden, dass aus der ursprünglich gelben Farbe rothe und schliesslich

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 54.

violette Schattirungen hervorgehen. Auch die Absorptionsspectren sind einander sehr ähnlich. Nur dadurch, dass die Alkalisalze der bromirten Derivate in Wasser zumeist schwer löslich sind, unterscheiden sie sich wesentlich von dem Fluorescein par excellence, mit dem sie sonst eine augenfällige Uebereinstimmung zeigen. Doch muss bemerkt werden, dass die aus aliphatischen Säuren entstehenden Resorcinfarbstoffe in einigen Eigenschaften von den aus aromatischen Säuren dargestellten erheblich abweichen. Erstere — genauer wurde das Stearinsäurefluorescein untersucht — sind im Allgemeinen weit schwerer zum Krystallisiren zu bringen. Die Fluorescenz ihrer alkalisch-alkoholischen Lösung ist bedeutend leuchtender und intensiver als die der wässrigen alkalischen Auflösung, während die aromatischen Fluoresceine in dieser Beziehung keinen wesentlichen Unterschied aufweisen, und schliesslich ist die Verwandtschaft der Fluoresceine einbasischer Fettsäuren zur animalischen Faser so gering, dass man zweifeln muss, ob sie noch als Farbstoffe bezeichnet werden können. Auch ihre bromirten Derivate, die zum Theil schöne, tief rothe Lösungen geben, färben die Seidenfaser nur sehr schwach.

Nur wenige Säuren bilden mit dem Resorcin Farbstoffe, welche die oben beschriebenen typischen Eigenschaften nicht zeigen. Die Chinasäure giebt beim Zusammenschmelzen mit Chlorzink und Resorcin eine geringe Menge eines prachtvollen, in Alkohol mit rothgelber Farbe löslichen Körpers, dessen alkalische Lösung tief roth-violett gefärbt ist. Aus Zimmtsäure und ähnlich gebauten Substanzen entstehen intensiv roth gefärbte Substanzen, welche nicht fluoresciren.

Was die Nomenclatur unserer Farbstoffe anbetrifft, so empfiehlt es sich, zur generellen Bezeichnung den Ausdruck „Fluorescein“, der bisher nur für die Condensationsprodukte des Resorcins mit zweibasischen Säuren benutzt wurde, auf die mit einbasischen Säuren auszudehnen. Im Einzelfalle können zwei verschiedene Principien Anwendung finden. Entweder kann man, entsprechend der Benennung Succinyl, Acet-fluorescein, Bezeichnungen wie Phenylacetfluorescein bilden, oder, was wohl zweckmässiger ist, Ausdrücke wie Resorcinbenzein, -phenylacetein, -cinnamylein anwenden. Das Resorcinbenzein ist ein Derivat des Triphenylmethans, das Phenylacetein

leitet sich vom Triphenyläthan, das Resorcinhydrocinnamylein vom Triphenylpropan ab, etc.

A. Resorcinbenzeïn und seine Derivate.

a) Resorcinbenzeïn.

Ein Gemenge von einem Theil Benzoësäure, zwei Theilen Resorcin und einem halben Theil gepulverten Chlorzinks wurden 8—10 Stunden lang auf 170° — 180° erhitzt. Die Schmelze wird erst mehrere Male mit Wasser ausgekocht und dann mit warmem Alkohol digerirt; sehr bald beginnt die Ausscheidung eines gelbrothen, krystallinischen Pulvers, dessen Menge nach 24 Stunden nicht mehr zunimmt. Abgesaugt und gut mit Alkohol ausgewaschen, ist es für die Darstellung der Derivate rein genug. Zur Analyse wurde es mit Kalilauge gelöst, mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt und nach Wiederholung dieses Processes aus einem Gemenge von Alkohol und Eisessig umkrystallisirt. Trotzdem die Reaction quantitativ vor sich zu gehen scheint, da in den Mutterlauge keine Benzoësäure nachgewiesen werden konnte, ist die Ausbeute nur gering; 100 Grm. Benzoësäure lieferten 30—35 Grm. Resorcinbenzeïn, d. h. ca. 14% der Theorie. Ein beträchtlicher Theil des Farbstoffes bleibt in der Lauge und kann durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Löst man diese stark verunreinigte Substanz in Alkali und fällt sie durch Essigsäure fractionirt aus, dann bleiben die Beimengungen grösstentheils in den ersten Fällungen zurück.

Analyse:

	Berechnet für $C_{33}H_{23}O_9$:	Gefunden:
C	72,88	72,92 %.
H	4,76	4,79 „.

Die Analyse führt also zu derselben Formel, welche Döbner seinem aus Benzotrìchlorid und Resorcin dargestellten Resorcinbenzeïn gegeben hat. Die Constitution kann wohl

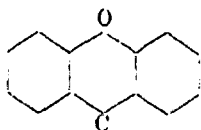
nur in der aufgelösten Formel $\left(C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup C_6H_3(OH)_2 \\ \diagdown C_6H_3(OH)_2 \end{array} \right)_2 + H_2O$ wieder gegeben werden. Ein genauer Vergleich des Döbner'schen und meines Benzeïns und zumal einer Reihe von Derivaten,

die ich aus beiden Substanzen gewann, lässt keinen Zweifel an der Identität der Verbindungen aufkommen, trotz mancher geringfügigen Abweichungen. Ich konnte z. B. nicht die von Döbner beschriebenen Krystalle (grosse violettrothe Prismen) erhalten; mein Benzeïn krystallisirt in dünnen, breiten, zweispitzigen Blättchen von brauner Farbe und lebhaftem blauen Oberflächenschimmer. Bei schnellem Erkalten erhielt auch ich gelbe, concentrisch gruppirte Nadelchen. Der reine Farbstoff löst sich, selbst in gefälltem Zustande, nicht allzu reichlich in Eisessig, Aceton, Methyl- und Aethylalkohol, in Aether nur spurenweise, in Benzol, Ligroïn und Petroleumäther nicht. Beim Erhitzen verhält sich mein Resorcinbenzeïn etwas anders als das Döbner'sche, welches bei 130° 2 Mol. Wasser verliert. Ich erwärmte 0,2557 Grm. krystallisirte Substanz 5 Stunden lang auf 130° — 135° . Nachdem nunmehr Gewichtsconstanz eingetreten war, wog das restirende Produkt, das die krystallinische Structur verloren hatte, 0,2494 Grm. (berechnet 0,2484 Grm.), d. h. es ist nur 1 Mol. Wasser weggegangen. Die Eigenschaften des erhitzten Benzeïns sind im übrigen unverändert geblieben. Döbner's Angaben sei noch Folgendes hinzugefügt: Der Farbstoff, dessen alkoholische Lösung violettes Lackmuspapier nicht verändert, ist eine so schwache Säure, dass er mit Anilin kein Salz bildet. Er kann aus diesem Lösungsmittel sehr bequem umkrystallisirt werden und wird in senkrecht abgebrochenen, orangefarbenen Nadeln erhalten, deren Mutterlauge durch successives Waschen mit Anilin und Benzol entfernt wird. Leider sind die Krystalle immer stickstoffhaltig, da sie Spuren des Anilins mit Hartnäckigkeit festhalten. Als sonstige Lösungsmittel sind Pyridin und Chinolin zu gebrauchen, nicht aber Dimethylanilin, in dem das Resorcinbenzeïn völlig unlöslich ist. Die Alkalisalze des Farbstoffes werden durch einen Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge fast quantitativ aus der wässrigen Lösung ausgefällt. Durch Kochen mit Kalilauge erfahren sie keine äusserlich sichtbare Veränderung. Sie färben Seide und Wolle rothstichig gelb. Das Resorcinbenzeïn löst sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in conc. Schwefelsäure. Die alkoholische oder essigsäure Lösung verdunkelt einen Theil des Grüns, sowie das ganze Blau und Violett des Sonnenspectrums. Die

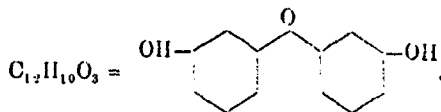
alkoholisch-ammoniakalische Solution lässt fast nur die rothen und gelben Strahlen passiren. Verdünnt man mit Wasser oder Alkohol, so dass die Fluorescenz leuchtend hervortritt, dann wird auch das Violett frei. In stärkerer Verdünnung — die Farbe der Lösung sieht im durchgehenden Licht rosa aus — bleibt ein breiter Absorptionsstreifen im Grün, der nach dem Violett hin allmählich heller wird, und bei weiterem Zusatz von Wasser einem schmalen Streifen an der Grenze des Grüns und Blaus Platz macht. Das Resorcinbenzeïn bildet mit Salzsäure lose gelbe Doppelverbindungen, die man leicht in krystallinischer Form erhält, wenn man dem in Eisessig fein suspendirten Ausgangsmaterial einige Tropfen rauchender Salzsäure hinzufügt. Aus der momentan entstehenden Lösung fällt schnell das

Salz aus, dem man die Formel $C_6H_5C \begin{matrix} C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \\ Cl \quad C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix}$ geben wird.¹⁾

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Resorcinbenzeïn den Complex



enthält. Durch Behandlung des Resorcins mit Salzsäure bei 180° erhielten L. Barth und H. Weidel²⁾ den Körper



dessen intermediäre Bildung bei unserem Schmelzprocess anzunehmen ist. Aus jener Substanz könnte durch die Einwirkung der Benzoësäure das Resorcinbenzeïn in ganz ähnlicher Weise entstehen, wie aus dem Diphenylamin das Mesophenyl-acridin.

¹⁾ Aehnliche Verbindungen sind vielfach bekannt. Schwarz erhielt z. B. eine solche aus dem Homofluoresceïn (Ber. 1880, 13, 545.) — Das Orcinphtaleïn bildet mit Salzsäure ein rothes Additionsprodukt. E. Fischer, Ann. Chem. (1876) 183, 63.

²⁾ Ber. 10, 1464.

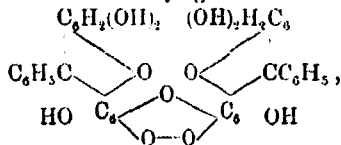
Ich habe noch einen Vergleich des Resorcinbenzeins mit dem aus Resorcin und Benzaldehyd gebildeten und der Oxydation unterworfenen Leukokörper angestellt, welcher theoretisch mit dem Benzoësäurefluoresceïn identisch sein sollte. Benzaldehyd reagirt mit Resorcin beim Zusammenschmelzen mit Zinkchlorid ausserordentlich heftig¹⁾. Es entsteht eine feste, gelbe bis braune Masse, die mit Wasser ausgekocht nur Spuren eines gefärbten Körpers enthält. Durch Oxydation des Reactionsproduktes entsteht leicht eine im Alkali mit rother Farbe lösliche Substanz, die an Schönheit der Nuance das Resorcinbenzeïn übertrifft, keine Spur von Fluorescenz zeigt und nur geringe Verwandtschaft zur animalischen Faser hat.²⁾

b) Bromderivate des Resorcinbenzeins.

Die Einwirkung des Broms auf Resorcinbenzeïn liefert eine ganze Reihe verschiedener Produkte, die in ihren Eigenschaften und zumal in ihren Löslichkeitsverhältnissen eine derartige Uebereinstimmung zeigen, dass an eine Trennung eines Gemenges der Derivate nicht zu denken ist. Man muss

¹⁾ A. Michael liess (Ber. 17, 20, c.) Salzsäure auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Resorcin einwirken. Er erhielt keine Farbstoffe und stellte keine Oxydationsversuche an.

²⁾ Auch die Condensationsprodukte, die aus dem Pyrogallol durch Einwirkung von Benzotrïchlorid, resp. Benzaldehyd erhalten wurden, sind trotz gleicher Versuchsbedingungen (Anwendung von Chlorzink!) von einander verschieden. O. Döbner u. Förster (Ann. Chem. 257, 60—60) erhielten aus Benzotrïchlorid und Pyrogallol den Körper



K. Hofmann aus Benzaldehyd (Ber. 26, 1139): $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array}$

Wendet man als Condensationsmittel rauchende Salzsäure an, so entsteht aus Benzaldehyd und Pyrogallol (a. a. O. u. von Baeyer, Ber. 5, 25)

eine Substanz von der wahrscheinlichen Formel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array}$

also gleich bei der Darstellung darauf achten, Körper zu erhalten, die durch ihre Krystallform Garantie für Einheitlichkeit leisten. Die höher bromirten Substanzen erhält man leicht, selbst wenn man das Brom nur mit einer Suspension des Benzolins in Eisessig zusammenbringt. Für die Darstellung niedrigerer Bromprodukte ist es aber unumgänglich nothwendig, das Resorcinbenzol gelöst in Anwendung zu bringen. Diesen Zweck erreicht man leicht dadurch, dass man dem Eisessig, in welchem man das fein gepulverte Fluorescein suspendirt hat, unmittelbar vor der Bromirung einige Tropfen concentrirte Bromwasserstofflösung hinzulügt. Nachdem Lösung eingetreten ist, gibt man die berechnete Menge Brom, gelöst in dem zwei- bis dreifachen Volum Eisessig, schnell unter stetem Umrühren hinzu.

1. Wenn man 2 Mol. Brom anwendet, so scheidet sich nach einiger Zeit aus der klaren, braunen Lösung sehr allmählich ein körnig-krümliches, rothgelbes Pulver aus, das beim Trocknen etwas nachdunkelt. Es wurde zur weiteren Reinigung in Alkali gelöst, aus der filtrirten Lösung mit Essigsäure ausgefällt und bei 110° getrocknet. Die Analyse ergab, dass ein Dibromresorcinbenzol vorliegt. Gefunden wurden 34,85%

Brom, berechnet 34,5%. Die Formel wird $C_6H_2C \begin{matrix} \swarrow C_6H_2Br \begin{matrix} \nearrow OH \\ \nearrow OH \end{matrix} \\ \searrow C_6H_2Br \begin{matrix} \nearrow OH \\ \nearrow OH \end{matrix} \end{matrix}$

zu schreiben sein. Die Substanz ist in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aether nur in minimalen Spuren löslich, wenig in kaltem Alkohol, Aceton und Methylalkohol, leichter mit grüner Fluorescenz in den letzten drei Lösungsmitteln bei deren Siedetemperatur, in conc. Schwefelsäure gelb ohne, in Essigsäure schwer mit schwacher Fluorescenz. Sie bleibt beim Erhitzen auf 250° unverändert, ist leichter als Chloroform, schwerer als Schwefelkohlenstoff, färbt Seide röthlich gelb, Wolle rosa mit schwacher aber deutlich sichtbarer Fluorescenz. Letztere Eigenschaft ist bemerkenswerth, steht aber nicht ohne Analogie da, weil z. B. das Dijodresorcinphthalin ein gleiches Verhalten zur Wollfaser zeigt. (Nölting 1875.) Die Lösung des Farbstoffs in conc. Schwefelsäure absorbirt fast das ganze Blau und das violette Ende

des Sonnenspectrums. In Alkohol aufgenommen, lässt das Dibromresorcinbenzeïn die rothen und gelben Strahlen passiren. Zusatz von Ammoniak zu dieser Lösung verstärkt die Fluorescenz kaum, und macht die Nuance röthlicher, ohne das Spectrum zu verändern. Ein starker Absorptionsstreifen im Grün bleibt selbst bei stärkster Verdünnung zurück. In wässrigem Alkali löst sich der Farbstoff mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz, die weit schwächer als die des Resorcinbenzeïns ist.

2. Tetrabromresorcinbenzeïn.

Das Eosin, welches durch Einführung von vier Bromatomen in das Resorcinbenzeïn gewonnen wird, lässt sich in zwei verschiedenen Krystallformen erhalten.¹⁾ Suspendirt man 2 Grm. Benzeïn in 20—25 Ccm. Eisessig, bringt es durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ Ccm. conc. Bromwasserstoffsäure in Lösung und giebt dann $1\frac{1}{3}$ Ccm. Brom, gelöst in ca. 4 Ccm. Essigsäure hinzu, so scheidet sich beim Erkalten das gebildete Eosin in braunen, blauschillernden, häufig einseitig zugespitzten Nadeln ab, die bei 100° getrocknet 51,97% Brom gaben, während die Theorie 51,45% verlangt. Wenn man die Mutterlauge mit Wasser ausfällt, dann wird zwar die Ausbeute quantitativ, aber der Körper wird durch höher bromirte Derivate, welche eine röthere Nuance haben, verunreinigt. Ich erhielt durchschnittlich 75% der theoretischen Ausbeute. Das Tetrabromresorcinbenzeïn lässt sich aus Anilin in langen, hellbraunen, unregelmässig abgebrochenen Nadeln, die einen hellgrünen, metallischen Reflex zeigen, gewinnen. In Pyridin ist es sehr schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten als gelbrothes Krystallpulver ab. Aus Phenylhydrazin, von dem es in grossen Mengen aufgenommen wird, liess es sich nicht unkrystallisiren. Der Körper ist schwerer als Tetrachlorkohlenstoff, leichter als Bromoform, sintert bei 290°—300° zusammen, löst sich in conc. Schwefelsäure ohne Fluorescenz mit brauner Farbe und wird durch Wasser in gelbrother

¹⁾ Döbner erhielt es nicht in gut krystallisirtem Zustande. Seinem Körper waren, wie aus seiner Darstellungsweise hervorgeht, höher bromirte Resorcinbenzeïne beigemischt.

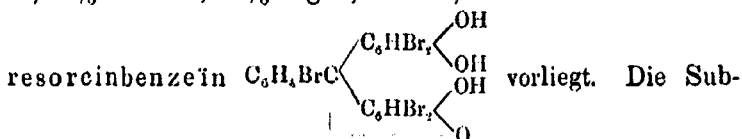
wieder ausgefüllt. Seide wird prachtvoll rosa mit gelber Fluorescenz, Wolle gelbroth gefärbt.

Steigert man bei der Darstellung des Eosins die Temperatur nicht höher, als nöthig ist, um völlige Lösung des Benzëins zu erzielen — man kann in diesem Falle den Zusatz von Bromwasserstoffsäure unterlassen —, so erhält man das Tetrabromresorcinbenzeïn in Form von braunen, metallisch grünglänzenden, rhombischen Blättchen, die sich durch schnelles Auskrystallisiren der weiteren Einwirkung des Broms entziehen. Ich halte sie für identisch mit dem vorher beschriebenen Eosin; denn sie gaben Analysenzahlen, die auf ein Tetrabromderivat des Benzëins stimmten, sie liessen sich durch Umkrystallisiren aus Anilin in Nadeln überführen und gaben schliesslich ebenso wie das eben beschriebene Eosin bei weiterer Bromirung das weiter unten erwähnte, sehr charakteristische Pentabromresorcinbenzeïn. Auch waren Spectren und Ausfärbungen beider Eosine nicht zu unterscheiden. Beim Trocknen verlieren die Blättchen den grünen Metallglanz. Wenn man sie mit Alkohol, in dem sie nur spurenweise löslich sind, kocht, dann wird die Krystallform zerstört. Beim Erhitzen schmilzt das Eosin unter Verlust von Brom und Bromwasserstoff. Die Farbe der alkoholisch-alkalischen Lösung ist rothgelb mit starker gelber Fluorescenz. In wässrigen Alkalien ist das Tetrabromresorcinbenzeïn ziemlich schwer, bei Ueberschuss von Alkali fast unlöslich. Von den meisten organischen Solventien wird es nur sehr spärlich aufgenommen. Durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge tritt Entfärbung ein. Oxydationsmittel stellen die ursprüngliche Farbe wieder her. Derselbe Farbstoff wurde aus dem mit Hülfe von Benzotrichlorid dargestellten Resorcinbenzeïn gewonnen. Durch eine genaue Vergleichung wurde die Identität beider Körper festgestellt.

3. Pentabromresorcinbenzeïn.

Das Eosin wurde mit der 10fachen Menge Eisessig und einem geringen Ueberschuss von Brom so lange energisch gekocht, bis eine klare, gelbrothe Lösung eingetreten war. Aus dieser schieden sich bei langsamem Erkalten lange, braune, beiderseits zugespitzte Nadeln aus, welche meist sternförmig

vereinigt waren und sich durch den Mangel einer Oberflächenfarbe schon äusserlich von den stahlblauen Nadeln des Tetrabromresorcinbenzeins unterschieden. Sie konnten unschwer auch aus dem mit Benzotrichlorid hergestellten Resorcinbenzeïn¹⁾ gewonnen werden, besaßen dann aber meist eine etwas hellere Farbe und bildeten nach dem Trocknen eine zusammenhängende bronceglänzende Masse. Die Brombestimmung, welche 57,66% statt 57,06% ergab, beweist, dass ein Pentabrom-



stanz unterscheidet sich von dem schon beschriebenen Eosin in wenigen Eigenschaften deutlich. Die Spectren beider Substanzen sind einander sehr ähnlich. Beide zeigen bei der Reduction mit Zinkstaub das gleiche Verhalten. In Alkohol ist das Pentabromresorcinbenzeïn etwas schwerer als das Eosin mit gelber Fluorescenz und orangegelber Farbe löslich. Die Fluorescenz der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung ist grün, die des Eosins gelbgrün. Doch wird dieser Unterschied durch starkes Verdünnen mit Alkohol wieder aufgehoben. Erhitzt verhalten sich beide Substanzen gleich. In Alkalien ist das Pentabromresorcinbenzeïn in so geringer Menge löslich, dass die Flüssigkeit gerade noch schwach rosa mit wenig hervortretender Fluorescenz gefärbt erscheint (Unterschied vom Tetrabrombenzeïn). Besonders charakteristisch zeigt die Lösung in Soda die verschiedenen Nüancen beider Farbstoffe. Das Pentabromresorcinbenzeïn wird mit rein hellrother, das Eosin mit gelbrother Schattirung aufgenommen. Am schärfsten unterscheiden sich beide Substanzen durch ihr Verhalten zur Seidenfaser. Im Gegensatz zum Eosin der Benzoësäure färbt das Pentabrombenzeïn schön rosenroth ohne eine Spur von Fluorescenz. Diese Erscheinung ist recht auffallend. Die

¹⁾ Das zum Vergleich dienende Resorcinbenzeïn aus Benzotrichlorid gewann ich etwas abweichend von Döbner's Angaben dadurch, dass ich die Componenten bei Wasserbadtemperatur kurze Zeit auf einander einwirken liess und das Reactionsprodukt mit warmem Alkohol behandelte. Das Fluoresceïn scheidete sich als gelbrothes Pulver aus, das direct zur Weiterverarbeitung dient.

Eigenschaft, Seide mit Fluorescenz zu färben, tritt nur bei den Tetrabromsubstitutionsprodukten der Fluoresceine in hervorragendem Maasse auf. Sie fehlt den niedriger bromirten Derivaten und geht mit dem Eintritt von mehr Halogen verloren, selbst wenn die Fluorescenz der Lösung noch erhalten bleibt. Für diese Thatsache bietet nicht nur das Verhalten des Tetra- und Pentabromresorcinbenzeins ein Beispiel, sondern dieselbe Erscheinung lässt sich auch bei Derivaten des Phthalsäurefluoresceins beobachten. Schliesslich sei noch erwähnt, dass das Pentabromresorcinbenzein von den meisten Lösungsmitteln noch spärlicher als das Eosin aufgenommen wird.

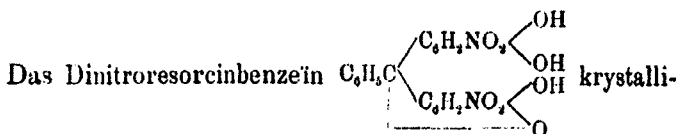
Ein zweites Pentabromresorcinbenzein habe ich wiederholt gefasst, ohne jedoch die Bedingungen feststellen zu können, unter denen es constant entsteht. Jedenfalls wird es nur bei sehr starkem Bromüberschuss direct aus dem Fluorescein gebildet, nie durch Vermittlung eines Zwischenproductes. Aus der übersättigten Lösung krystallisirten gelbe, beiderseits senkrecht abgebrochene Nadelchen aus, welche die besonders charakteristische Eigenschaft haben, beim Trocknen bei 100° unter Verlust von Bromwasserstoff in ein rothes, amorphes Pulver überzugehen, welches manchmal noch die Form der Nadeln beibehält. Die Analyse des amorphen Präparats ergab $56,34\%$ statt $57,06\%$ Brom. In seinen meisten Eigenschaften steht es dem anderen Pentabromresorcinbenzein sehr nahe. Es bleibt bei 360° völlig unverändert.

c) Dinitroresorcinbenzein.

Beim Nitriren des Resorcinbenzeins entstehen mehrere Produkte, von denen bisher nur eines isolirt werden konnte. Man trägt 5 Grm. Benzein in 50 Ccm. rauchende Salpetersäure ($d = 1,52$), welche mit Eis gut gekühlt wird, sehr allmählich ein. Die Substanz löst sich spielend ohne jede Gasentwicklung auf. Man giesst die Flüssigkeit auf Eis und kocht den auf Thon gut getrockneten Niederschlag mit wenig Eisessig aus, eine Procedur, die von einer momentan eintretenden rapiden Entwicklung von Stickstoffoxyden begleitet ist. Der Rückstand wird aus sehr vielem Eisessig umkrystallisirt.

Analyse:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_6$:
C	57,48	57,57 %
H	3,46	3,03 „



sirt in rothgelb-braun gefärbten, büschelförmig gruppirten, spröden Nadeln, die bei 250° noch nicht geschmolzen sind und bei stärkerem Erhitzen unter Erglügen verpuffen. In reinem Zustand wird es von Eisessig, sowie von fast allen neutralen Lösungsmitteln nur in äusserst geringer Menge aufgenommen; von conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, leicht von Ammoniak und Natronlauge. Die Substanz färbt Seide und Wolle schön orange gelb. Die Ausbeute ist schlecht, und ist grösser, wenn man das aus Benzotrichlorid dargestellte reinere Resorcinbenzeïn nitriert, wobei derselbe Körper entsteht.

Die gelbe, schwach fluorescirende alkoholische Lösung des Dinitroresorcinbenzeïns zeigt ein eigenartiges Absorptionsspectrum. Sie lässt die rothen, gelben und einen Theil der grünen Strahlen passiren. In stärkerer Verdünnung zeigt sie drei Absorptionsstreifen, einen im Grün, einen auf der Grenze von Grün zu Blau, einen im Violett. Letzterer ist vom mittleren etwas weiter entfernt als dieser vom ersten. Die alkoholisch-alkalische Lösung sieht tief gelbbraun, in dünnen Schichten rosa aus. Sie absorbirt das ganze Blau und einen Theil des angrenzenden Grüns.

Der Farbstoff ist leichter als Chloroform, schwerer als Tetrachlorkohlenstoff. Erhitzt man die alkalische Lösung mit einem Ueberschuss von Kalilauge, so entsteht eine tief rothe, grün dichroische Flüssigkeit, die bei stärkerem Verdünnen mit Alkohol grün wird. Die mit Zink und Salzsäure reducirte Lösung des Dinitroresorcinbenzeïns wird durch Eisenchlorid braun gefärbt, mit Alkali übersättigt und mit Luft geschüttelt, violett, durch salpetrige Säure gelb. Kocht man letztere Lösung und macht alkalisch, dann zeigt die starke Fluorescenz die Rückbildung des Benzeïns an.

Wie die Benzoësäure, so condensiren sich auch die Nitro-

Oxy- und Amidobenzoësäuren mit Resorcin und anderen Phenolen. Aus p-Oxybenzoësäure und Phenol erhält man leicht das Aurin¹⁾, wenn man als Condensationsmittel Phosphorsäureanhydrid benutzt. Ob Dimethylmetaamidophenol mit Benzoësäure (resp. deren Anhydrid) reagirt, konnte ich noch nicht zur Entscheidung bringen. Aus Benzotrichlorid und Resorcin ist bekanntlich das sogenannte Benzorhodamin²⁾ dargestellt worden.

B. Resorcinphenylaceteïn.

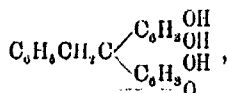
a) Ein Gemenge von 30 Grm. Phenylessigsäure, 50 Grm. Resorcin und 20 Grm. Zinkchlorid wurden zusammengeschmolzen, 8—10 Stunden lang auf einer Temperatur von 170°—180° erhalten und dann genau so verarbeitet, wie es bei der Darstellung des Resorcinbenzeïns angegeben wurde. Man kann die Mengenverhältnisse der reagirenden Substanzen innerhalb weiter Grenzen abändern, ohne dass es gelingt, die schlechte Ausbeute zu vergrössern. Ich erhielt im Allgemeinen aus 30 Grm. Phenylessigsäure 12 Grm. Resorcinphenylaceteïn, d. h. 23% der Theorie. Statt des Chlorzinks kann auch Phosphorsäureanhydrid als Condensationsmittel angewandt werden. Es liefert sogar ein etwas reineres Produkt. Conc. Schwefelsäure ist ganz unbrauchbar, weil sie nur Spuren des Farbstoffs bildet; ebenso Zinntetrachlorid, welches sich mit dem Gemenge der geschmolzenen Reagentien nicht mischt. Ich benutzte stets das käufliche Resorcin des Handels. Das rohe Resorcinphenylaceteïn sieht im auffallenden Licht gelb, im durchgehenden violett aus. Aus Alkohol-Eisessig umkrystallisirt, bildet es kleine, braune Krystallblättchen, die einen lebhaften grünen Oberflächenschimmer zeigen und unter dem Mikroskop rhombische Platten darstellen. Sie schmelzen bei 266°—268°.

Analyse:		Berechnet für $C_{22}H_{16}O_4$:
	Gefunden:	
C	75,05	75,00 %
H	5,28	5,00 „

¹⁾ Schon Zulkowsky (Wien. Mon. 5, 221—227) versuchte diese Aurinsynthese, kam aber nicht zum Ziele, weil er als Condensationsmittel conc. Schwefelsäure anwandte, welche nur Spuren des Farbstoffs bildet.

²⁾ Ber. 24, c. 500. u. D.R.P. 56018.

Die Analysenzahlen führen zu der Formel



nach der die Substanz als Analogon des Resorcinbenzeins erscheint. Zur Darstellung der Derivate ist es meist überflüssig, die wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers ziemlich mühsame Umkrystallisierung vorzunehmen. Eine sehr bequeme Reinigungsmethode besteht darin, dass man das Chlorhydrat des Resorcinphenylaceteins darstellt und dieses mit Alkali wieder zerlegt. Jene Verbindung scheidet sich auf Zusatz von wenig conc. Salzsäure zu dem in der fünffachen Menge Eisessig suspendirten Ausgangsmaterial sofort als krystallinisches Pulver ab. Eine analoge Verbindung kann auch durch schwaches Erwärmen mit Salpetersäure ($d = 1,40$) hergestellt werden.¹⁾

Das Resorcinphenylacetein ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, Ligroin, Nitrobenzol, Dimethylanilin nicht löslich, sehr schwer in Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol, Eisessig und Aceton. In unreinem Zustand oder frisch gefällt, wird es leicht aufgenommen, besonders von Alkohol, der mit Essigsäure oder besser Salzsäure versetzt worden ist. In Pyridin, Phenylhydrazin und Anilin ist es leicht löslich. Aus letzterem wird es leicht in grösseren Blättchen mit schönen gelbgrünen Reflex erhalten. Die Alkalisalze werden aus ihrer Lösung durch Kochsalz oder überschüssige Natronlauge in gelbrothen Flocken ausgefällt, welche sich beim Erhitzen lösen und beim Abkühlen als gelbe, gelatinöse Masse wieder ausfallen. Aus Ammoniak scheidet sich die Farbsäure beim Eindunsten auf dem Wasserbade in kleinen Krystallen wieder ab. Das Natron-

¹⁾ Ich hatte gehofft, in diesem Verhalten der Fluoresceine einbasischer Säuren ein Unterscheidungsmerkmal von den Condensationsprodukten des Resorcins mit zweibasischen Säuren zu haben. Doch löst sich das rothe, krystallinische Resorcinphthalcin, welches ja von heissem Eisessig nur sehr spärlich aufgenommen wird, leicht auf Zusatz einiger Tropfen conc. Salzsäure auf, um dann als gelbes krystallinisches Pulver — an-

scheinend eine Verbindung mit Salzsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ — wieder auszufallen.

salz giebt mit Baryum-, Calcium-, Magnesium-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Bleisalzen gelbe bis gelbrothe, wenig charakteristische Niederschläge.

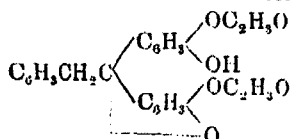
Das Resorcinphenylacetein ist in seinem ganzen Verhalten dem Resorcinphtalein zum Verwechseln ähnlich. Wie dieses zeigt es in verdünnter, alkalischer Lösung eine äusserst intensive, leuchtend grüne Fluorescenz. Säuren — selbst Kohlensäure — fällen es in gelbrothen Flocken aus. Es färbt Seide und Wolle orangegelb. Die schwach fluorescirende essigsäure oder alkoholische Lösung löscht die blaue und violette Partie des Sonnenspectrums vollständig, das Grün zum geringen Theil aus. Verdünnt man die braune, alkoholisch-alkalische Lösung, bis sie rothgelb geworden ist, dann wird auch das Violett frei. In stärkster Verdünnung bleibt nur noch ein schmaler Absorptionsstreifen auf der Grenze von Grün zu Blau. Durch Ammoniak wird das Resorcinphenylacetein bei höherer Temperatur (200°) nicht angegriffen, wie das zu erwarten war.

Wie mit Resorcin, so condensirt sich Phenylessigsäure auch mit Orcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Phloroglucin etc.

Aus dem Resorcinphenylacetein wurde, um die Zahl der Hydroxylgruppen festzustellen, eine Acetylverbindung durch halbstündiges Erhitzen mit der 5–10fachen Menge Essigsäureanhydrid hergestellt. Die Substanz wird erst aus Alkohol, dann aus Eisessig mehrmals umkrystallisirt. Sie bildet in reinem Zustand weisse, seideglänzende, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, die bei 150° schmelzen, nachdem sie sich schon wenige Grade vorher unter Zersetzung gelb färbten. Die im Exsiccator getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{20}O_6$:
C	71,19	71,28 %
H	5,5	4,95 „

Es sind also nur zwei Acetylgruppen eingetreten, so dass diesem Acetylfluorescein wahrscheinlich die Formel



zukommt.¹⁾ Die Verbindung ist in Chloroform und Aceton sehr leicht, in heissem Eisessig, Benzol, Alkohol, Aether leicht, in Ligroin und Petroleumäther sehr schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure oder alkoholische Kalilauge zersetzen sie leicht unter Rückbildung des Resorcinphenylacetein.

b) Bromderivate.

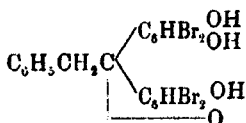
1. Tetrabromresorcinphenylacetein.

3 Grm. des Fluoresceins werden in 10 Ccm. Eisessig möglichst fein suspendirt und in ziemlich schnellem Tempo mit 2 Ccm. Brom, gelöst im doppelten Volumen Eisessig, unter stetem Umrühren zersetzt. Aus der Lösung fällt das erwartete Substitutionsprodukt als gelbes, feinkrystallinisches Pulver (kurze Säulen) aus. Die Ausbeute beträgt ca. 60% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 236°.

Analyse:

Gefunden:		Berechnet für C ₂₀ H ₁₀ O ₄ Br ₄ :
Br	49,88	50,3 %.

Das Tetrabromresorcinphenylacetein:



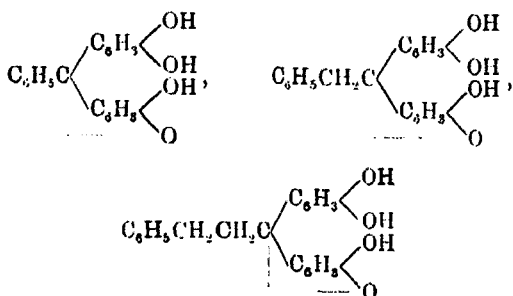
zeigt sowohl mit dem Tetrabromresorcinbenzeïn, wie mit dem Eosin par excellence eine augenfällige Aehnlichkeit. Es wird von fast allen Lösungsmitteln entweder gar nicht oder nur in minimalen Mengen aufgenommen. Doch lösen Anilin oder Pyridin beträchtliche Mengen. Die gelbe alkoholische Lösung wird durch Alkalien kirschroth gefärbt, zeigt dann die bekannte prachtvoll gelbe Fluorescenz und lässt nur die rothen Strahlen des Spectrums passiren. Verdünnt man sehr stark mit Alkohol, dann zeigt sich ein breiter Absorptionsstreifen in der Mitte

¹⁾ Das Phenolbenzeïn von Döbner (Ber. 12, 1468) zeigt ein ähnliches Verhalten, wie das oben beschriebene Fluoresceïn, indem es trotz seiner 3 Hydroxylgruppen nur 2 Acetyle aufnimmt. Döbner giebt dem

Acetylphenolbenzeïn die Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_3 \\ \text{OCOCH}_3 \end{cases}$.

des Grüns und ein schwächerer zwischen Grün und Blau. Seide wird gelbroth bis rosa mit starker gelber Fluorescenz gefärbt, Wolle rosa. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser sehr wenig und unterscheiden sich dadurch wesentlich von denen des Tetrabromresorcinphthalcins. Durch Säuren wird aus ihnen das freie Eosin in gelben Flocken ausgeschieden. Das Natronsalz krystallisirt in mikroskopischen sechseckigen Tafeln, das Silbersalz bildet einen tiefrothen Niederschlag. Durch Reduction mit Zink und Alkali werden anscheinend die Bromatome entfernt, so dass das Fluorescein entsteht. Durch weitere Behandlung mit Zinkstaub wird auch dieses reducirt. Oxydationsmittel regeneriren es.

Ich habe auch aus Hydrozimmtsäure und Resorcin u. s. w. das Tetrabromresorcinhydrocinnamylein hergestellt. Es ist den schon beschriebenen analogen Derivaten des Benzeins und Phenylaceteins so ähnlich, dass eine Aufzählung der Eigenschaften überflüssig erscheint. Wenn man die Formeln



vergleicht und berücksichtigt, dass auch das Tetrabromresorcinphthalcins und das Tetrabromhomöfluorescein u. s. w. ganz ähnliche Eigenschaften wie die Bromderivate dieser Körper haben (speciell die charakteristische Seidenfärbung); dann erkennt man, dass die Natur der Eosine von der Beschaffenheit der aromatischen Säure, die den einen Bestandtheil bildet, unabhängig und ausschliesslich eine Function der beiden bromirten, durch das Carboxylkohlenstoffatom der Säure verbundenen Resorcinreste ist. Der Vortheil, den man durch Anwendung complicirterer Säuren gewinnt, besteht darin, dass man die Möglichkeit hat, höher bromirte, röthere Produkte zu erhalten, die das Brom in der Seitenkette haben.

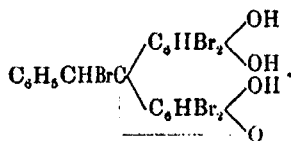
2. Pentabromresorcinphenylacetein.

3,5 Grm. des vorigen Körpers wurden mit 1,5 Ccm. Brom und 15 Ccm. Eisessig bis zur völligen Lösung gekocht. Durch Zusatz von Wasser erhält man einen rothen Niederschlag, der aus Eisessig in langen, rothen, meist fächerförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Die Ausbeute der bei ca. 250° unter stürmischer Zersetzung schmelzenden Krystalle betrug $\frac{1}{3}$ des angewandten Ausgangsmaterials.

Analyse:

Gefunden:		Berechnet für
	1. 2.	$C_{16}H_{11}Br_5O_4$:
Br	55 55,88	55,96 %.

Das Pentabromresorcinphenylacetein kann auch direct aus dem Fluorescein gewonnen werden. Die alkoholische Lösung zeigt selbst, nachdem sie alkalisch gemacht wurde — sie erscheint dann schön rothviolett —, keine Fluorescenz und lässt nur die rothen und violetten Strahlen des Spectrums durchgehen. In stärkerer Verdünnung wird auch Blau frei. Ein schmaler Absorptionsstreifen erhält sich trotz stärkster Verdünnung im Grün. Seide wird prachtvoll rothviolett gefärbt. Noch höher bromirte Produkte konnten nicht erhalten werden. Durch Nitriren des Farbstoffes mit kalter, rauchender Salpetersäure erhält man einen Körper, in dem ein Theil des Broms gegen die Nitrogruppe ausgetauscht ist. Er löst sich in Alkohol mit kirschrother Farbe und färbt Seide braunroth. Bei vorsichtiger Reduction des Pentabromresorcinphenylaceteins erhält man eine Substanz, welche sich auf Seide mit rosa Farbe ohne Fluorescenz fixiren lässt. Der Unterschied in der Nüance des Tetra- und Pentabromresorcinphenylaceteins ist weit grösser als der der entsprechenden Benzolverbindungen. Es ist deshalb anzunehmen, dass das eine Bromatom in die Seitenkette der Phenyllessigsäure eingetreten ist:



Schliesslich wurde noch ein Jodsubstitutionsprodukt des Resorcinphenylaceteins dargestellt. Die Bereitung jodirter Fluoresceine ist unbequemer als die der bromirten, weil der Process in wässrig-alkalischer Lösung vorgenommen werden muss. Man thut gut, einen grossen Ueberschuss von Alkali möglichst zu vermeiden. Das mit der für ein Tetrajodfluorescein berechneten Menge Jod gewonnene Derivat wurde aus der alkalischen Lösung mit Chlornatrium ausgesalzen, eine Darstellungsmethode, welche der Ausfällung mit Säuren vorzuziehen ist, weil die Verunreinigungen, welche durch Säuren mit dem jodirten Körper ausfallen würden, in der alkalischen Lösung zurückbleiben. Auf eine Analyse wurde verzichtet, weil es nicht gelang, die Substanz umzukrystallisiren. Dennoch ist anzunehmen, dass das erwartete Tetrajodresorcinphenylacetein vorliegt, weil der Körper Seide mit ähnlicher Nüance wie das bromirte Analogon — etwas röther, ohne Fluorescenz — anfärbt.

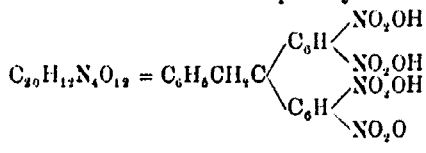
c) Tetranitroresorcinphenylacetein.

Das Resorcinphenylacetein wird von conc. Salpetersäure ($d = 1,40$) sehr schwer angegriffen. Erwärmt man 1 Grm. des Fluoresceins gelinde mit 10 Ccm. der Säure, so tritt, ohne dass eine bemerkenswerthe Entwicklung von Stickstoffoxyden stattfindet, völlige Lösung ein. Beim Abkühlen fällt das salpetersaure Salz des Phenylaceteins als gelbes, krystallinisches Pulver¹⁾ aus, welches durch Alkalien sofort in das Fluorescein zurückverwandelt wird.

Kochende conc. Salpetersäure greift das Fluorescein nur insofern an, als sie einen Theil der Substanz verharzt. Man muss also zur Nitrirung rauchende, gut gekühlte Salpetersäure anwenden und verfährt im einzelnen genau so, wie bei der Darstellung des Nitroresorcinbenzeins angegeben wurde. Auch hier liess sich beim Umkrystallisiren eine reichliche rapide Entwicklung von Stickstoffoxyden constatiren. Der reine Körper bildet ein gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, welches

¹⁾ Bekanntlich wird das Schwarz'sche Homofluorescein durch conc. Salpetersäure sofort in ein Hexanitroderivat verwandelt.

besonders im feuchten Zustande häufig einen goldgrünen, metallischen Reflex zeigt. 5 Grm. Phenylacetein lieferten 5 Grm. rohe und nur 0,9 Grm. reine Substanz. Dieser kolossale Verlust ist darauf zurückzuführen, dass als Hauptprodukt der Nitrirung ein anderer leicht löslicher Körper entsteht, dessen Isolirung in reinem Zustande bisher nicht geglückt ist. Durch die Analyse wird bewiesen, dass in jener rein dargestellten Substanz ein Tetranitroresorcinphenylacetein



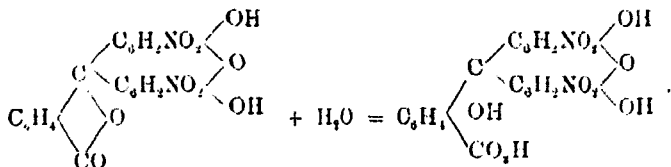
vorliegt.

	Gefunden:	Berechnet:
C	48,28	48,00 °.
H	2,76	2,40 „
N	11,88	11,20 „.

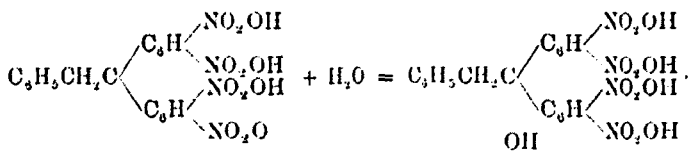
Der Körper ist nicht löslich in Wasser, Benzol, Ligroin, Petroleumäther, ziemlich leicht in Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol schwer in Eisessig. Fixe oder kohlen saure Alkalien nehmen ihn leicht mit brauner, in verdünnter Lösung rein gelber Farbe auf. Er färbt Wolle und Seide braun. Die braune alkoholische Lösung, welche schwach gelbgrün fluorescirt, absorbirt die grünen, blauen und violetten Strahlen des Spectrums. Verdünnt man mit Alkohol, so dass die Lösung einen Stich ins Röthliche bekommt, dann wird auch das Violett frei. In noch stärkerer Verdünnung erscheint die Flüssigkeit rosa und erzeugt einen Absorptionsstreifen im Grün. Zusatz von Alkali zur alkoholischen Lösung lässt, ohne das Spectrum wesentlich zu verändern, die Absorptionsstreifen schärfer hervortreten.

Das Tetranitroresorcinphenylacetein wird durch Kochen mit Alkohol, Zinkstaub und Salzsäure entfärbt. Die wässrige Lösung des Reductionsproductes wird durch Eisenchlorid besonders beim Erwärmen tief braun, durch Alkali violettroth, durch salpetrige Säure gelb gefärbt. Auch die alkalische Lösung des nicht reducirten Nitrokörpers wird beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali purpurroth gefärbt. Durch Salzsäure wird jedoch der Körper unverändert wieder ausgefällt.

Diese Reaction erinnert an das Verhalten des Dinitrophenylfluoresceins, welches durch einen Ueberschuss von Kalilauge einen Farbenumschlag aus braun nach blau erfährt, indem es 1 Mol. Wasser anaddirt:



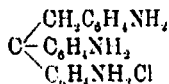
In ähnlicher Weise werden wir jenen Farbenumschlag des Tetranitroresorcinphenylacetins erklären:



Trocken erhitzt, verpufft unser Körper unter Zurücklassung einer sehr schwer verbrennlichen Kohle.

Zur Darstellung nitrirter Fluoresceine kann man natürlich auch von nitrirten Säuren ausgehen. Diese condensiren sich bedeutend leichter mit Resorcin als die nicht substituirten Verbindungen. Man thut gut, die Temperatur von 150° bis 160° nicht zu überschreiten, da andernfalls leicht Verpuffung und eine Verkohlung der ganzen Masse eintritt. Wie die Phenylessigsäure, so reagiren auch Mandelsäure, p-Tolylessigsäure, α-Phenylpropionsäure, Hydrozimmtsäure mit Resorcin zu Fluoresceinen, welche keine besonderen Vorzüge haben.¹⁾

¹⁾ Von besonderem Interesse dürfte es sein, die Condensation der p-Amidophenylessigsäure mit Phenol auszuführen. Man wird auf diesem Wege zu einem Homourin gelangen, aus dem man unschwer mit Ammoniak bei höherer Temperatur das Homopararosanilin



erhalten wird.

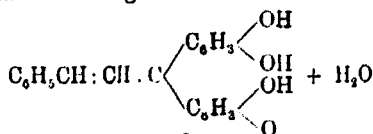
C. Resorcinoinnamylein.

a) Den bisher behandelten Körpern fügen wir die Beschreibung eines aus Zimmtsäure und Resorcin erhaltenen Condensationsproduktes an, obschon dieses nicht den Fluoresceinen zu zurechnen ist.¹⁾ Da dieses Cinnamylein nicht in gut krystallisirte Form gebracht werden konnte, so ist seine Trennung von den fluorescirenden Substanzen, die immer durch Schmelzen des Resorcins mit Chlorzink entstehen, schwierig und seine Reindarstellung weniger einfach als die der bisher beschriebenen Farbstoffe. Wenn man ein Gemenge von 15 Grm. Zimmtsäure, 22 Grm. Resorcin und 5 Grm. Zinkchlorid zusammenschmilzt, so beginnt schon bei 100°—110° die Farbstoffbildung einzutreten. Der Process lässt sich durch 8—10-stündiges Erhitzen auf 150° zu Ende führen; doch gelangt man schneller zum Ziel, wenn man das Gemisch auf 170°—180°, d. h. zum ziemlich energischen Sieden erhitzt (3 Stunden lang). Nach dem Auskochen mit Wasser wird die Schmelze mit Alkohol behandelt, der sie in einen Brei dunkelgefärbter Flocken verwandelt. Man kann diese durch blosses Umkrystallisiren aus Eisessig nicht völlig reinigen, weil sie mit grosser Hartnäckigkeit geringe Mengen Zink und fluorescirende Substanzen zurückhalten. Relativ einfach ist die Reinigung, wenn man den Körper in das weiter unten beschriebene schön krystallisirende Chlorhydrat überführt, dieses in Alkali löst, mit Säuren zersetzt, den Niederschlag trocknet und diese Proceduren ein bis zwei Mal wiederholt. Der braune amorphe Niederschlag wird bei 100° unter beträchtlicher Volumenverminderung metallisch grün. Er ist äusserst schwer verbrennlich.

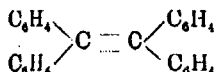
¹⁾ Condensationsprodukte von Zimmtsäure mit Phenolen sind bereits von C. Liebermann und Hartmann (Ber. 24, 2582) dargestellt worden. Die Autoren haben Phenol, Resorcin etc. an die doppelte Bindung der Zimmtsäure, resp. Allozimmtsäure angelagert und dadurch farblose Verbindungen, Oxydiphenylpropionsäure u. a. erhalten. Die Ursache, dass sie zu anderen Produkten als ich gelangten, liegt darin, dass sie mit durch Eisessig verdünnter Schwefelsäure bei niedriger Temperatur condensirten. Unter diesen Umständen entsteht allerdings keine Spur des oben beschriebenen Farbstoffes.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_5$:
C	71,95	72,00 %
H	5,24	5,14 „

Die Zusammensetzung würde der Formel



entsprechen. Doch lässt sich das Verhalten des Körpers mit dieser Auffassung nur in Einklang bringen, wenn wir der doppelten Bindung einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften (Farbe, Färbung etc.) zuschreiben wollen. Das ist nicht völlig unmöglich, da ja Gräbe¹⁾ erst vor kurzer Zeit einen gefärbten Kohlenwasserstoff, Dibiphenyläthan

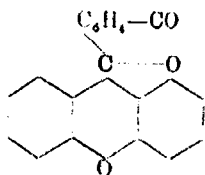


beschrieben hat, dessen Besonderheit er der doppelten Bindung zuschreibt.

Das Resorcincinnamylein zeigt im Allgemeinen eine grössere Löslichkeit in den meisten Solventien als die Fluoresceine. Es wird zumal von heissem Eisessig in ziemlicher Menge aufgenommen. In Alkohol löst es sich im Gegensatz zu den Fluoresceinen mit schön rother Farbe ohne Fluorescenz. Diese Lösung absorhirt alle Strahlen mit Ausnahme des Roths. Verdünnt man die Solution mit Alkohol, so dass sie einen Stich ins Violette bekommt, dann lässt sie auch die gelben und violetten Strahlen passiren. In stärkster Verdünnung bleiben noch mehrere Streifen im Grün bestehen. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Ammoniak, dann wird sie tief violettroth und ruft in starker Verdünnung einen Absorptionsstreifen im Gelb und einen zweiten zwischen Grün und Blau hervor. Sie zeigt keine Spr von Fluorescenz, doch tritt eine solche, wenn man das Cinnamylein in conc. Schwefelsäure einträgt, mit einer derartigen Intensität ein, dass man lebhaft an das Verhalten der Xanthone oder des Diphenylmethanoxyds gegen conc. Schwefelsäure erinnert wird. Eine

¹⁾ Ber. 25, 3147.

ganz ähnliche Reaction zeigt bekanntlich auch das Phenolphthaleinanhydrid:



sowie das p-Kresolphthaleinanhydrid. Diese Lösung lässt nur blaue und violette Strahlen passieren. Der Farbstoff färbt Seide mit unschöner braunvioletter Farbe an. In Alkalien leicht löslich, wird er durch einen Ueberschuss von Alkali beim Erhitzen schnell zerstört. Durch Zink und Alkali wird der Körper leicht reducirt, doch stellen Oxydationsmittel die Farbe nicht wieder her. Auch dieses Verhalten spricht für den Einfluss der doppelten Bindung auf die Farbstoffnatur des Cinnamyleins.

Andere Phenole condensiren sich ebenfalls mit Zimmtsäure, doch ohne dass besonders schöne Körper entstünden. Es wäre interessant, Allozimmtsäure mit Resorcin und Chlorzink in Reaction zu bringen, die ja schon bei einer Temperatur vor sich gehen wird, welche der Säure selbst vielleicht noch nicht schädlich ist.

b) Resorcincinnamyleinchlorhydrat.

Der in der Ueberschrift genannte Körper wird leicht durch Zusatz von conc. Salzsäure zu der Lösung oder Suspension des Cinnamyleins in Eisessig als braunes Krystallpulver erhalten. Nur unter besonders günstigen Verhältnissen, deren Hervorrufung ich nicht in Händen habe, bildet er längere, blaurothe, verfilzte Nadeln, die sich durch eine bemerkenswerthe Stabilität auszeichnen, da sie durch Wasser nicht dissociirt werden. Die Salzsäure ist jedoch nicht etwa in die doppelte Bindung eingetreten, denn sie wird durch stärkere Säuren, wie Schwefelsäure, unter Bildung entsprechender Salze ausgetrieben und durch Alkali wird ferner das Cinnamylein regenerirt. Die Verbindung bleibt völlig unverändert, wenn man sie auf 200° erhitzt. Bei höherer Temperatur bräunt sie sich, ohne zu schmelzen. Aehnliche Salze lassen sich auch

mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure herstellen. Das Chlorhydrat löst sich in Alkalien mit derselben Farbe wie das Resorcincinnamylein, ohne Fluorescenz. Auch gegen conc. Schwefelsäure verhält es sich wie das Ausgangsmaterial. Ferner ähnelt es, was Spectrum und Verhalten zur Faser anbelangt, dem Cinnamylein.

Analyse:		Berechnet für $C_{21}H_{17}O_4Cl$:
	Gefunden:	
C	68,87	68,40 %
H	5,04	4,60 „

c) Hexabromresorcincinnamylein.

Ein Bromderivat des Cinnamyleins wird in bekannter Weise hergestellt. Man arbeitet der beim Bromiren entstehenden Erwärmung nicht entgegen. Das Hexabromresorcincinnamylein fällt als braunes, krystallinisches Pulver oder in schräg abgestumpften Nadelchen, die beim Trocknen metallisch grün werden, aus. Sie lösen sich in Eisessig nur in Spuren mit gelber Farbe, leichter in Alkohol. Säuren fällen den Körper aus der alkalischen Lösung als violettes Pulver aus, das sich aus der ammoniakalischen Alkohollösung beim Eindunsten derselben auf dem Wasserbade wieder ausscheidet. Es wurde in dieser Form analysirt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{13}O_4Br_6$:
Br	60,13	59,40 %

Beim Erhitzen der Verbindung entweicht Bromwasserstoffsäure. Die Substanz zeigt in keinem Lösungsmittel irgend welche Fluorescenzerscheinungen. Die alkalisch-alkoholische Lösung ist prachtvoll blauroth, verdünnt blauviolett. Sie wird durch Kochen mit überschüssigem Alkali zersetzt, Säuren, selbst Kohlensäure, fällen den Farbstoff aus. Er färbt Seide violettblau. Wenn man das Cinnamyleinhydrat der Bromirung unterwirft, so entsteht ein dem eben beschriebenen sehr ähnlicher, wenn nicht mit ihm identischer Körper.

Ueber die Constitution des Resorcincinnamyleins werden weitere Untersuchungen, die ich mir vorbehalte, Aufschluss geben. Die o-, m- und p-Nitro-, die o-Oxyzimmtsäure, sowie die Furfuracrylsäure geben ganz ähnliche Farbstoffe. Der aus

410 Cohn: Condensationsprod. einbas. Säuren mit Resorcin.

der letztgenannten Säure entstehende Körper scheint unbeständiger als die anderen zu sein.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich, wenn wir von dem noch nicht genügend erforschten Resorcincinnamylein absehen, in folgenden Thesen wiedergeben:

1. Die einbasischen Säuren condensiren sich mit Resorcin unter gewissen Bedingungen zu „Fluoresceinen.“

2. Der Charakter dieser Farbstoffe ist im Allgemeinen von der Natur der Säure unabhängig, insofern als alle diese Körper, was Farbe, Fluorescenz, Spectrum und Löslichkeitsverhältnisse und Derivate angeht, einander sehr ähnlich sind.

3. Insbesondere geben alle äusserst gleichartige Tetrabromsubstitutionsprodukte: „Eosine“, deren Brom in den Resorcinkernen enthalten ist (Benzoësäure, Phenyllessigsäure, Hydrozimmtsäure u. s. w.)

4. Der Einfluss der Säure äussert sich darin, dass a) aliphatische Fluoresceine eine geringere Verwandtschaft zur animalischen Faser zeigen als aromatische und dass b) complicirtere Säure die Möglichkeit geben, höher halogenisirte, röthere Derivate zu erhalten.

5. Aus Benzoësäure und Benzotrichlorid erhält man mit Resorcin und Chlorzink denselben Farbstoff, aus Benzaldehyd und Resorcin ein von dem Benzeïn verschiedenes Produkt.

Den Höchster Farbwerken, welche einige der hier beschriebenen Farbstoffe auf technische Brauchbarkeit prüften, bin ich zu grossem Danke verpflichtet.

Berlin, im September 1893.

Ueber das Verhalten des Dinatriumplato-Sulfoplatinats gegen Wasser und über zwei neue Sulfosalze des Platins;

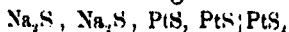
von

R. Schneider.

In der Reihe der zahlreichen Sulfosalze, mit deren Darstellung und näheren Untersuchung sich der Verf. seit Jahren beschäftigt hat, ist unbestritten eins der interessantesten und beachtenswerthesten das

*Dinatriumplato-Sulfoplatinat*¹⁾,

dessen Zusammensetzung durch die mit seinem Gesamtverhalten in guter Uebereinstimmung befindliche Formel:



auszudrücken versucht worden ist.

Auf dies Sulfosalz jetzt noch einmal zurückzukommen, findet der Verf. sich dadurch veranlasst, dass seine früheren Mittheilungen über dasselbe in mancher Hinsicht Lücken aufweisen, die der nachträglichen Ausfüllung bedürftig erscheinen.

Besonders das Verhalten des Salzes gegen Wasser war früher nicht so eingehend und genau untersucht worden, dass aus den beobachteten Thatsachen haltbare Schlüsse auf die Constitution desselben hätten gezogen oder dass daraus neue Beweise für die Richtigkeit der demselben aus anderen Gründen erteilten Formel hätten hergeleitet werden können.

Nur soviel war schon damals beobachtet worden, dass das qu. Sulfosalz, wenn es mit heissem Wasser übergossen und schnell damit zum Sieden erhitzt wird, eine tiefrothbraune, deutlich alkalisch reagirende Lösung liefert, unter Hinterlassung eines dunkelrothen, sich an der Luft schnell bräunenden krystallinischen Pulvers; doch war die Frage nach der Form, in welcher das Platin hierbei in den heissen, wässrigen Auszug übergeht, unerledigt geblieben. Auch was die Zusammensetzung des in heissem Wasser unlöslichen Rückstandes sowie das Verhältniss des in Lösung getretenen Platins zu dem im Rückstande hinterbliebenen betrifft, war die frühere Unte-

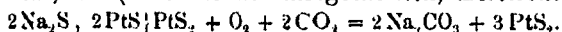
¹⁾ Pogg. Ann. 138, 618.

suchung über einige nur zur vorläufigen Orientirung dienende Approximativ-Bestimmungen nicht hinausgekommen.

Es erschien daher geboten, über diese noch offenen Fragen eine auf neue und genaue Versuche gegründete experimentelle Entscheidung herbeizuführen.

Unter Hinweis auf die früheren Angaben des Verf. mag zunächst daran erinnert sein, dass das Dinatriumplato-Sulfoplatinat unter atmosphärischen Einflüssen einen nur äusserst geringen Grad von Beständigkeit besitzt. Schon nach kurzem Verweilen unter lufthaltigem Wasser nimmt die Verbindung, die im ganz unveränderten Zustande lichtkupferrothe, dünne Säulen und Nadeln darstellt, eine bräunliche Farbe an; hat zugleich die atmosphärische Luft freien Zutritt, wie dies z. B. beim Auswaschen des Präparates auf dem Filter kaum zu vermeiden ist, so wird die Bräunung schnell intensiver, bis endlich — nach längerer Einwirkung der Luft — ein lockeres Aggregat schwarzer Krystallnadeln (von der Gestalt der ursprünglichen) hinterbleibt, dem durch Wasser reichlich kohlen-saures Natron entzogen wird.

Da nun der mit Wasser erschöpfte Rest, der übrigens an Schwefelkohlenstoff keinen freien Schwefel abgibt, die Zusammensetzung des Zweifach-Schwefelplatin besitzt, so gelten für die stattgehabte Zersetzung, wenn sie ihre Endschaff erreicht hat, die (schon früher mitgetheilten) Zeichen:



Es ist bei dieser eminenten Veränderlichkeit des Sulfosalzes trotz aller bei der Darstellung desselben beobachteten Sorgfalt und Umsicht nicht wohl möglich, dasselbe völlig unzersetzt im trocknen Zustande zu gewinnen: selbst wenn man es schnell mit luftfreiem Wasser auswäscht und es sofort ins Vacuum überträgt, lässt sich nicht sicher vermeiden, dass es eine partielle Zersetzung im Sinne der vorstehenden Formelgleichung erfahre.

Dies ist denn auch der Grund gewesen, weshalb man sich bei den früher (a. a. O.) mitgetheilten Analysen darauf hat beschränken müssen, unter Anwendung ungewogener Substanzmengen das relative Atomverhältniss der einzelnen Bestandtheile festzustellen.

Aus gleichem Grunde ist auch bei den hier zu besprechenden

Versuchen von *ungeeigneten Substanzmengen* ausgegangen worden; zugleich aber ist, um das Sulfosalz im möglichst wenig veränderten Zustande zur weiteren Untersuchung zu bringen, bei der Behandlung der Schmelze¹⁾ ein von dem früheren etwas abweichendes Verfahren eingehalten worden.

Da sich nämlich bei wiederholten Versuchen herausgestellt hatte, dass die rothe Dinatrium-Verbindung — ganz abgesehen von ihrer Veränderlichkeit unter Luft Einfluss — bei längerem Verweilen selbst unter luftfreiem Wasser, ja selbst unter der bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser entstehenden, ziemlich concentrirten Schwefelnatriumlauge einen allmählichen Verlust an Schwefelnatrium erleidet²⁾, so ist die — behufs möglichst schneller Erschöpfung an löslichen Bestandtheilen — zuvor gröblich zerkleinerte Schmelze anstatt mit reinem Wasser mit einem Gemisch aus 4—5 Theilen luftfreiem Wasser und 1 Theil Alkohol³⁾ behandelt worden. Ein solches Gemisch bietet den Vortheil, dass es, während es die löslichen Bestandtheile der Schmelze leicht und vollständig aufnimmt, auf das ausgeschiedene Sulfosalz weniger als reines Wasser verändernd einwirkt.

Mit dem bei möglichst abgehaltener Luft durch Decantiren (anfangs mit weingeisthaltigem, zuletzt mit reinem, luftfreiem Wasser) ausgewaschenen Präparate sind nun die folgenden Versuche angestellt worden.

¹⁾ Zur Bereitung dieser Schmelze sei bemerkt, dass anstatt der früher angegebenen Verhältnisse mit sichererem Erfolge und besserer Ausbeute die folgenden angewendet werden: 1 Theil Platinschwamm, 8—9 Theile reine trockne Soda und 8—9 Theile Schwefel. Das innige Gemenge dieser Stoffe ist zunächst 5 Minuten lang bei mässiger Hitze, dann 12—15 Minuten lang über starkem Gebläsefeuer zusammenschmelzen.

Die Schmelzung ist als gelungen nur dann zu betrachten, wenn die erkaltete Masse bei der Behandlung mit Wasser einen rein dunkelgelben Auszug liefert; ist dieser mehr oder weniger intensiv rothbraun gefärbt, so enthält er neben Natriumpolysulfuret leichtlösliches Natrium-Sulfoplatinat (Na_2PtS_3), was eine Minderausbeute an rothen Krystallen zur nothwendigen Folge hat.

²⁾ Es ist nicht unwahrscheinlich, dass gleichzeitig ein Verlust an Natrium eintritt infolge einer beginnenden Zersetzung nach der Gleichung:

$$\text{Na}_2\text{S} + \text{PtS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PtS}_3 + 2\text{NaHO}.$$

³⁾ Ein stärkerer Zusatz von Alkohol ist mit Rücksicht auf den nie fehlenden und nicht unerheblichen Gehalt der Schmelze an schwefelsaurem Natron zu vermeiden.

Versuch I.

Eine ungewogene Menge desselben wurde in einem Glaskolben von geeigneter Grösse mit luftfreiem Wasser zum Sieden erhitzt, der Kolben schnell mit luftfreiem Wasser gefüllt und der bei Luftabschluss erkaltete Inhalt in einen dicht verschliessbaren, hohen Glaszylinder übertragen. Nachdem die dunkel portweinroth Lösung sich hinreichend geklärt hatte, wurde sie durch Decantiren vom Bodensatz getrennt. Mit dem letzteren, nachdem er wieder in den Kolben übertragen war, wurde dieselbe Procedur noch zweimal wiederholt.

Der schliesslich abfiltrirte und schnell mit luftfreiem Wasser ausgewaschene Rückstand wurde einige Zeit mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch ihm der Natriumgehalt völlig entzogen wurde, ohne dass eine bemerkenswerthe Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfand. In der abfiltrirten Lösung wurde das Natrium bestimmt; der völlig ausgewaschene unzeretzte Rest wurde auf Platin und Schwefel wie gewöhnlich untersucht.

Es wurden gefunden 0,082 Grm. Chlornatrium = 0,0322 Grm. Natrium, 0,429 Grm. Platin und 1,025 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,1408 Grm. Schwefel.

Diese Zahlen führen auf das atomistische Verhältniss:

$$\begin{array}{ccc} \text{Na} & \text{Pt} & \text{S} \\ 1,90 & : & 3 : 5,97. \end{array}$$

Die vom Rückstande durch Decantiren und Filtration getrennte dunkelrothe Lösung von alkalischer Reaction färbte sich beim Stehen im offenen Gefässe allmählich intensiv dunkelbraun, ohne indessen eine Trübung zu erfahren. Mit Salzsäure angesäuert, liess sie — wie gelöste Sulfoplatinate zu thun pflegen — nicht sogleich, sondern nur träge und erst nach häufigem Umrühren einen braunschwarzen, flockigen Niederschlag fallen, ohne dass die geringste Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfand. Die abfiltrirte Lösung¹⁾ wurde auf Natrium, der Niederschlag auf Platin und Schwefel untersucht.

¹⁾ Diese Lösung enthält stets etwas Schwefelsäure, deren Menge nachträglich bestimmt und bei der Berechnung des Natrium- sowie des Schwefelgehaltes der Verbindung in Betracht gezogen werden muss. Die Bildung dieser Schwefelsäure erklärt sich zur Genüge aus dem Verhalten

Es wurden erhalten 0,208 Grm. Chlornatrium = 0,0818 Grm. Natrium, 0,848 Grm. Platin und 0,854 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,1173 Grm. Schwefel.

Diesen Versuchszahlen entspricht das Atomverhältniss:

$$\begin{array}{ccc} \text{Na} & \text{Pt} & \text{S} \\ 1,98 & : & 1 : 2,05. \end{array}$$

Versuch II.

Es wurde im Ganzen ebenso verfahren wie bei Vers. I. mit dem Unterschiede jedoch, dass der mit der Dinatrium-Verbindung und luftfreiem Wasser beschickte Kolben etwa 2 Stunden lang in ein siedendes Wasserbad gesenkt wurde, während ein durch den oberen Theil des Kolbens geleiteter Wasserstoffstrom den Zutritt der Luft verhinderte.

Der Rückstand gab bei der Analyse 0,094 Grm. Chlornatrium = 0,037 Grm. Natrium, 0,462 Grm. Platin und 1,085 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,149 Grm. Schwefel.

Das Atomverhältniss ist demnach:

$$\begin{array}{ccc} \text{Na} & \text{Pt} & \text{S} \\ 2,03 & : & 3 : 5,92. \end{array}$$

Aus der Lösung wurden erhalten 0,229 Grm. Chlornatrium = 0,090 Grm. Natrium, 0,367 Grm. Platin und 0,280 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,121 Grm. Schwefel.

Daher das Atomverhältniss:

$$\begin{array}{ccc} \text{Na} & \text{Pt} & \text{S} \\ 2,07 & : & 1 : 2. \end{array}$$

Versuch III.

Verfahren ebenso wie bei Vers. I.

Aus dem Rückstand wurden erhalten 0,081 Grm. Chlornatrium = 0,032 Grm. Natrium, 0,453 Grm. Platin und 1,054 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,144 Grm. Schwefel.

Das Atomverhältniss ist also:

$$\begin{array}{ccc} \text{Na} & \text{Pt} & \text{S} \\ 1,96 & : & 3 : 5,94. \end{array}$$

Die Lösung gab 0,197 Grm. schwefelsaures Natron = 0,064 Grm. Natrium, 0,260 Grm. Platin und 0,612 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,084 Grm. Schwefel.

$$\begin{array}{ccc} \text{Na} & \text{Pt} & \text{S} \\ \text{Atomverhältniss} & = & 2,06 : 1 : 1,94. \end{array}$$

des Zweifach-Schwefelplatin, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, begierig Sauerstoff aufzunehmen, was eine partielle Oxydation des Schwefels zur Folge hat.

416 Schneider: Verh. d. Dinatriumplato-Sulfoplatins etc.

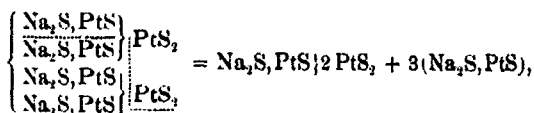
Hiernach stellt sich das atomistische Verhältniss der im Rückstande und der in der Lösung enthaltenen Bestandtheile in runden Zahlen so wie folgt:

	Na	Pt	S
im Rückstand =	2	3	6
in der Lösung =	2	1	2.

Inwieweit die obigen Versuchszahlen den aus diesen Verhältnissen abgeleiteten empirischen Formeln angenähert sind, zeigt folgende Zusammenstellung:

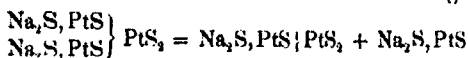
Berechnet für		Gefunden:		
Na ₂ Pt ₃ S ₆ :		1.	2.	3.
Rückstand	Na 5,8 %	5,35	5,71	5,08 %
	Pt 71,0 „	71,26	71,29	72,02 „
	S 23,4 „	23,38	23,00	22,89 „
	100,0 %			
Berechnet für		Gefunden:		
Na ₂ PtS ₂ :		1.	2.	3.
Lösung	Na 15,1 %	15,0	15,57	15,69 %
	Pt 63,9 „	63,6	63,50	63,72 „
	S 21,0 „	21,4	20,93	20,59 „
	100,0 %			

Die vorstehenden Versuchsergebnisse können nicht wohl anders gedeutet werden als durch die Annahme, dass 2 Mol. Dinatriumplato-Sulfoplatinat unter der Einwirkung des siedenden Wassers im Wesentlichen und zunächst eine Spaltung erfahren im Sinne der Zeichen:



worin die punktirte Linie die Spaltungsrichtung andeutet.¹⁾

¹⁾ Die anfangs gehegte naheliegende Vermuthung, die Zersetzung möge in einfacherer Weise und zwar nach der Gleichung:



verlaufen, erweist sich demnach als unzutreffend; der unlösliche Rückstand, wenn nach der empirischen Formel NaPtS₂ zusammengesetzt, müsste (neben 69 % Platin und 22,8 % Schwefel) 8,2 % Natrium enthalten, während bei den oben mitgetheilten Analysen im Mittel nur 5,38 % Natrium gefunden wurden.

Zwar befinden sich die obigen Versuchszahlen mit den Voraussetzungen dieser Formelgleichung nicht ganz in Uebereinstimmung, insofern die Menge des Rückstandes stets höher, die der in Lösung getretenen Stoffe niedriger gefunden wurde, als der Theorie entspricht; doch erklären sich diese Erscheinungen (ebenso wie die ziemlich erheblichen Schwankungen in dem Gewichtsverhältniss des Rückstandes und der gelösten Stoffe) in einfacher und ungezwungener Weise aus verschiedenen Gründen.

Zunächst ist zu berücksichtigen, dass der rothen Dinatrium-Verbindung stets etwas Natriumplato-Sulfoplatinat



beigemengt ist, welches wegen seiner dichten, körnigen Beschaffenheit von den faserigen, lose verfilzten Krystallen der Dinatriumverbindung durch vorsichtiges Schlämmen zwar zum grösseren Theil, aber niemals vollständig getrennt werden kann. Da diese Verbindung selbst von siedendem Wasser gar nicht angegriffen wird, so geht sie unverändert in den Rückstand über und erhöht bis zu einem gewissen Grade dessen Gewicht.

Ausserdem kommt wesentlich in Betracht, dass während der Behandlung der Schmelze mit weingeisthaltigem und während des völligen Auswaschens der hinterbliebenen Dinatriumverbindung mit reinem Wasser diese letztere stets einen bemerkbaren Verlust an Natrium erleidet, da bei diesen Manipulationen der Zutritt der Luft nicht ganz abgehalten werden kann. Ähnliches tritt ein, wenn bei der späteren Behandlung des Präparates mit siedendem Wasser die Luft nicht völlig abgehalten wird. Aber auch wenn man das Erhitzen mit Wasser unter Wasserstoff vornimmt (vergl. S. 415 Vers. II), ist bei der wiederholten Uebertragung des erkalteten Kolbeninhalts in den Decantircylinder der Luftzutritt nicht ganz zu vermeiden.

Da nun der an Natrium verarmte Theil des Präparates selbst an siedendes Wasser nur wenig Lösliches abgiebt, so mengt er sich grösstentheils dem unlöslichen Rückstande bei. Es ist ersichtlich, dass, indem sich auf diese Weise das Ge-

¹⁾ Pogg. Ann. 138, 610.

wicht des letzteren vergrößert, der wässrige Auszug eine entsprechende Einbusse an gelösten Stoffen erfahren muss.

Dass trotzdem bei den oben mitgetheilten Analysen betreffs der Zusammensetzung des unlöslichen Rückstandes Zahlen gefunden wurden, die der Formel $\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{S}_6$ ziemlich nahe entsprechen, dies findet darin seine Erklärung, dass, wenn die Dinatriumverbindung unter den oben angedeuteten Bedingungen einen allmählich steigenden Verlust an Natrium erfährt, sich die Zusammensetzung des Restes mehr und mehr den der Formel $\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{S}_6$ entsprechenden Zahlen nähert — der Art, dass sie mit denselben geradezu zusammenfällt, wenn bei fortschreitender Zersetzung den Bedingungen der Gleichung

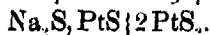


entsprochen ist.¹⁾

Werden diese durch die hochgradige Veränderlichkeit der qu. Verbindung bedingten, den glatten Verlauf der Reaction nicht unerheblich beeinflussenden Störungen gebührend in Betracht gezogen, so kann es kaum zweifelhaft erscheinen, dass sich die Zersetzung des Dinatriumplato-Sulfoplatinats durch siedendes Wasser zunächst im Sinne der oben S. 416 angedeuteten Spaltung vollzieht. Demnach ist

I. der unlösliche Rückstand

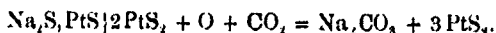
zu bezeichnen als *Natriumplato-Disulfoplatinat*



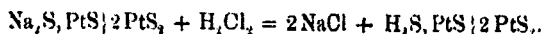
Dies Sulfosalz bildet ein lockeres, wolliges Pulver, welches im völlig unzersetzten Zustande eine lichtkermesbraune Farbe besitzt. Dasselbe erweist sich bei der mikroskopischen Betrachtung als ein Aggregat innig verfilzter, nadel- und büschelförmiger Kryställchen, die sich gleichsam als Skelette der Natriumverbindung darstellen, von der sie als Zersetzungsrest hinterblieben sind.

¹⁾ Grössere Mengen der Dinatriumverbindung dürften bei vorsichtigem Arbeiten von einer soweit vorgeschrittenen Zersetzung kaum getroffen werden, für kleinere Mengen aber kann dies um so leichter eintreten, als schon eine relativ sehr geringe Menge Sauerstoff (nämlich 0,018 Grm. für 1 Grm. der Dinatriumverbindung) hinreicht, um eine Zersetzung im Sinne der obigen Gleichung herbeizuführen.

Mit einer eminenten Neigung zur Aufnahme von Sauerstoff ausgestattet, erliegt die Verbindung bei Luftzutritt einer schnellen Zersetzung, wobei sie anfangs oberflächlich, allmählich durch die ganze Masse eine dunkelschwarzbraune Farbe annimmt. Das dunkel gewordene Produkt giebt an Wasser kohlen-saures Natron ab unter Hinterlassung von Zweifach-Schwefelplatin, dem, wie die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff ausweist, kein freier Schwefel beigemischt ist. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Wird dem in luftfreiem Wasser vertheilten Sulfosalz etwas Salzsäure zugefügt, so wird ihm, indem es sich wenig dunkler färbt und sich zu etwas dichteren Flocken zusammenballt, schnell der ganze Natriumgehalt entzogen. Da hierbei nur ein ganz geringes Auftreten von Schwefelwasserstoff beobachtet wird, so gelten für die stattgehabte Zersetzung die Zeichen:



Die so entstehende Wasserstoffverbindung besitzt indess nur einen sehr geringen Grad von Beständigkeit, denn sie schwärzt sich, sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, indem der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird und Zweifach-Schwefelplatin als Zersetzungsrückstand hinterbleibt.

Mit Rücksicht auf dies Gesamtverhalten der Verbindung liesse sich die gegenseitige Atombindung in planimetrischer Form etwa so veranschaulichen, wie in Fig. 1 angedeutet ist.

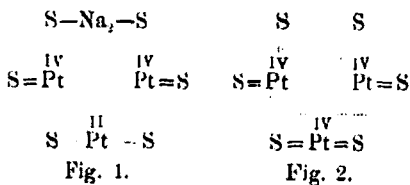
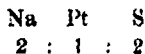


Fig. 2 lässt erkennen, dass mit dem Austritt der Gruppe Na_2 (resp. H_2) die Valenzerhältnisse eine vollständige Verschiebung erfahren — der Art, dass nur Zweifach-Schwefelplatin als Zersetzungsrückstand hinterbleibt.

II. Die Lösung.

Die obigen Analysen lassen keinen Zweifel darüber, dass bei der Behandlung des Dinatriumplato-Sulfoplatinats mit siedendem Wasser Natrium, Platin und Schwefel in dem atomistischen Verhältniss:



in die Lösung übergehen. Da von den beiden Schwefelatomen das eine unbezweifelt an Natrium gebunden ist, so muss das zweite mit Platin zu *Einfach-Schwefelplatin* verbunden sein. Danach würde in der Lösung als wesentlicher Bestandtheil



anzunehmen sein.

Es spricht anscheinend zu Gunsten dieser Annahme, dass die Lösung, die frisch bereitet eine gesättigt portweinrothe Farbe besitzt, sich bei Berührung mit der Luft allmählich intensiv dunkelbraun färbt, — eine Veränderung, die auf den Uebergang eines Sulfoplatosats in ein Sulfoplatinat (oder ein Oxysulfoplatinat) mit Deutlichkeit hinweist.

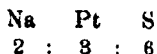
Indessen sprechen gewichtige Gründe dafür, dass das Natrium-Sulfoplatosat nicht, ohne eine tiefgreifende Zersetzung zu erfahren, in Lösung übergeht. Vermischt man nämlich den möglichst concentrirten, heissen, wässrigen Auszug, nachdem er bei Luftabschluss völlig erkaltet ist, mit dem gleichen bis doppelten Volumen absoluten Alkohols, so scheidet sich ein voluminöser, flockiger, licht kastanienbrauner Niederschlag aus, während die Lösung völlig entfärbt wird. Die letztere enthält *nur Natronhydrat* und zeigt daher deutlich alkalische Reaction; von Schwefel ist sie völlig frei.

Der bei möglichst abgehaltener Luft anfangs mit einem Gemisch von 1 Thl. Wasser und 2 Thln. absolutem Alkohol, zuletzt mit reinem Alkohol ausgewaschene Niederschlag ergab bei der Analyse Folgendes:

- I. 1. Eine ungewogene Menge gab 0,037 Grm. Chlornatrium = 0,0145 Grm. Natrium, 0,197 Grm. Platin u. 0,468 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,064 Grm. Schwefel.
2. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten alkoholischen Lösung wurden abgetrennt 0,102 Grm. schwefelsaures Natron = 0,033 Grm. Natrium, d. i. das 2,2 fache von dem im Niederschlage gefundenen Natriumgehalte.

- II. 1. Aus einem anderen Niederschlage wurden erhalten 0,080 Grm. Chlornatrium = 0,0314 Grm. Natrium, 0,385 Grm. Platin und 0,934 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,128 Grm. Schwefel.
 2. Das alkoholische Filtrat gab 0,200 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0648 Grm. Natrium, d. i. das 2,07fache vom Natriumgehalte des Niederschlages.

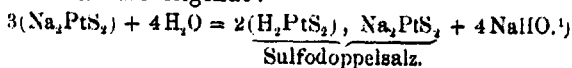
Die unter I 1 und II 1 mitgetheilten Zahlen führen annähernd auf das atomistische Verhältniss:



— also anscheinend auf dasselbe, das bei der Analyse des unlöslichen Rückstandes (s. oben S. 416) gefunden wurde; doch liegt es auf der Hand, dass die hier in Rede stehende Verbindung eine von der des Rückstandes wesentlich abweichende Constitution besitzen müsse.

Dass von den darin enthaltenen 6 Schwefelatomen 3 an Platin zu Einfach-Schwefelplatin gebunden sind, das 4^{te} dem Natrium angehört, — darüber kann nach dem oben Mitgetheilten ein Zweifel nicht obwalten; wie und woran die beiden letzten Atome Schwefel gebunden zu denken sind, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Da beim Vermischen des rothen wässrigen Auszuges mit Alkohol dieser letztere freies Natronhydrat aufnimmt und zwar — nach Ausweis der oben unter I 2 und II 2 gegebenen Zahlen — soviel, dass das darin enthaltene Natrium etwa das Doppelte vom Natriumgehalte des Niederschlages beträgt und da es die höchste Wahrscheinlichkeit für sich hat, dass dies freie Natronhydrat schon vor dem Zusatz von Alkohol in dem wässrigen Auszuge enthalten war, so weist Alles darauf hin, dass gleich bei der Behandlung der ursprünglichen Dinatriumverbindung mit siedendem Wasser das anfangs und vorübergehend ausgezogene Natrium-Sulfoplatosat unter der Einwirkung der relativ grossen Wassermenge eine weitere Zersetzung erleidet und zwar die folgende:



¹⁾ Es mag bei dieser Gelegenheit von Neuem an die älteren Untersuchungen von Thomsen (Pogg. Ann. 140, 497) und von Kolbe (dies. Journ. [2] 4, 412) über die Zersetzbarkeit der Alkalisulfurcte durch Wasser erinnert und zugleich auf die frühere diesbezügliche Bemerkung des Verf. (dies. Journ. [2] 45, 408) verwiesen werden.

422 Schneider: Verh. d. Dinatriumplato-Sulfoplatinats etc.

Aus der dunkelrothen Lösung dieser Zersetzungsprodukte fällt nun Alkohol das darin unlösliche Sulfodoppelsalz, eben den braunen Niederschlag, während das Natronhydrat in alkoholische Lösung übergeht.

Diese Betrachtung führt also mit einfacher Consequenz zu dem Schluss, dass in dem durch Alkohol gefällten Niederschlage *Wasserstoff* als wesentlicher Bestandtheil enthalten ist und zwar in einer dem ausgetretenen Natrium äquivalenten Menge.¹⁾

Leider haben sich der directen Bestimmung dieses Wasserstoffgehaltes Schwierigkeiten entgegengestellt, die der Verf. trotz aller Bemühung nicht sicher zu überwinden vermocht hat. Dieselben ergeben sich aus der eminenten Neigung der Verbindung, selbst bei kurzer Berührung mit der Luft Sauerstoff aufzunehmen, was eine partielle Oxydation des Natrium- und des Wasserstoffgehaltes zur unausbleiblichen Folge hat.

Man besitzt daher, selbst wenn man das unter möglichstem Luftabschluss abfiltrirte und mit Alkohol schnell ausgewaschene Präparat nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier sofort ins Vacuum überträgt, keine sichere Gewähr dafür, in dem völlig ausgetrockneten Rückstände den (ohnehin kleinen, noch nicht 0,5% betragenden) normalen Wasserstoffgehalt der Verbindung vorzufinden. Es ist unter diesen Umständen nichts anderes übriggeblieben, als aus dem Verlust der Analysen einen Annäherungswerth für den Wasserstoffgehalt herzuleiten.

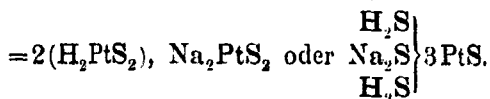
In wie weit die oben (S. 420 u. 421) mitgetheilten analytischen Daten der dem Sulfodoppelsalz ertheilten Formel entsprechen, ergibt sich aus Folgendem:

	Berechnet für	Gefunden:	
	$H_4Na_2Pt_3S_3$:	1.	2.
H	0,48 °	0,52 (Diff.)	0,56 % (Diff.)
Na	5,57 „	5,23	5,73 „
Pt	70,66 „	71,14	70,33 „
S	23,29 „	23,11	23,58 „
	100,00 °	100,00	100,00 °.

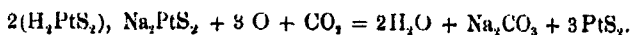
¹⁾ An diesen Wasserstoff ist $\frac{1}{3}$ des im Sulfodoppelsalz enthaltenen Schwefels, also 2 Atome (vergl. S. 421) gebunden zu denken.

Hiernach kann die Verbindung bezeichnet werden als

Hydrogen-Natrium-Sulfoplatosat



Dieselbe bildet im frischgefällten Zustande einen licht kastanienbraunen Niederschlag, der sich in Wasser zu einer etwas trüben, braunen Flüssigkeit löst und aus dieser Lösung durch Alkohol langsam wieder gefällt wird. An der Luft färbt sich dieser Niederschlag unter begieriger Aufnahme von Sauerstoff und Kohlensäure mit überraschender Schnelligkeit dunkelschwarzbraun. Die dabei stattfindende Zersetzung ist diese:



Diese Veränderung tritt mit solcher Schnelligkeit ein, dass, wenn das mit Alkohol ausgewaschene Präparat nach starkem Abpressen bei gelinder Wasserbadwärme zu trocknen versucht wird, sofort der Geruch nach Aldehyd und Essigsäure auftritt, — zum Beweise, dass die Masse bereits Zweifach-Schwefelplatin enthält, welches seine oxydirende Wirkung auf den noch anhaftenden Alkohol zu äussern beginnt.

Mit Rücksicht auf dies Verhalten der Verbindung gegen atmosphärische Einflüsse kann die gegenseitige Atombindung in derselben etwa durch das in Fig. 3 angedeutete planimetrische Ringsystem ausgedrückt werden.

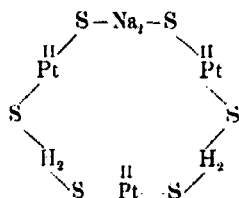


Fig. 3.

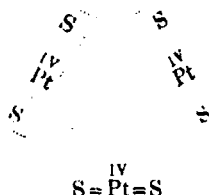
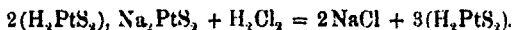


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt dann, dass mit dem Ausscheiden des Natriums und des Wasserstoffs die 3 Platinatome der Verbindung, indem sie ihre Vierwertigkeit wieder erlangen, die je zwei ihnen benachbarten Schwefelatome zu Zweifach-Schwefelplatin binden.

Wird das qu. Sulfoplatosat nach dem Auswaschen und Abpressen schnell ins Vacuum übertragen, so trocknet es zu einem schwarzen, leicht zerreiblichen Pulver ein. Dies zeigt, im offenen Tiegel langsam erhitzt, unter Auftreten von schwefliger Säure eine schwache, bisweilen vom Hervorbrechen kleiner Flammen begleitete Fulmination; als Rückstand hinterbleibt nach starkem Glühen ein Gemenge von Platinschwamm und schwefelsaurem Natron.

Wird die frischbereitete, in Wasser vertheilte Verbindung mit verdünnter Salzsäure versetzt, so giebt sie, indem sie sich zu dichteren, dunkelschwarzbraunen Flocken zusammenballt, ihren Natriumgehalt leicht und vollständig ab; da hierbei nur ein ganz schwaches Auftreten von Schwefelwasserstoff beobachtet wird, so gelten wohl die Zeichen



Das auf diese Weise vorübergehend entstehende Hydrogen-Sulfoplatosat wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme schnell in Wasser und Zweifach-Schwefelplatin zersetzt.

Die im Vorstehenden besprochene Verbindung ist das erste Beispiel eines in Substanz abgeschiedenen Sulfosalzes, in welchem Einfach-Schwefelplatin nachweislich als Sulfosäure fungirt. — Schon in seiner letzten Abhandlung¹⁾ hat der Verf. — woran hier kurz erinnert sein mag — die Existenz des entsprechenden Kaliumsalzes ($2(\text{H}_2\text{PtS}_2), \text{K}_2\text{PtS}_2$) wahrscheinlich gemacht, ohne dasselbe indess im freien Zustande abscheiden zu können.

Berlin, im September 1893.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 45, 401.

Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium
der technischen Hochschule zu Dresden, mitgetheilt von
Prof. R. Schmitt.

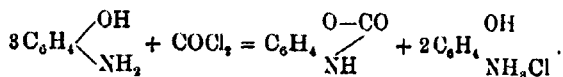
VII. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf
Pikraminsäure;

von

Franz Rudolf.

Die Erkenntniss, dass chemische Reactionen durch die an der Umsetzung nicht theilnehmenden Atome im Molekül beeinflusst werden, führte in den letzten Jahren zu einer Reihe systematischer Arbeiten über diese Erscheinung, welche von Lellmann „chemische Influenz“ benannt wurde.

In dieses Gebiet gehören auch einige Arbeiten, welche im Dresdner Laboratorium über die Einwirkung von Carbonylchlorid¹⁾ und Thiocarbonylchlorid²⁾ auf Amidophenole ausgeführt wurden. Orthoamidophenol condensirt sich mit Carbonylchlorid unter Ringbildung zu Carbonyl-o-amidophenol nach der Gleichung:



Ich versuchte, um festzustellen, ob durch weitere Substitutionen im Benzolkern der Amidophenole diese Reaction mit Carbonylchlorid beeinflusst werde, den Verlauf derselben bei der Pikraminsäure zu studiren.

Die Pikraminsäure wurde nach der Vorschrift von Girard³⁾ aus Pikrinsäure dargestellt. Die käufliche Pikraminsäure zeigte keinen deutlichen Schmelzpunkt; wurde jedoch dieselbe mit Aether extrahirt, so hinterblieb nach dem Abdestilliren des Aethers reine Pikraminsäure: kleine, schief abgeschnittene Prismen vom Schmelzp. 168°—169° (uncorr.). Nach Stuckenberg liegt der Schmelzp. bei 168°—170° (siehe Handbuch von Beilstein), während Girard 165° angiebt.

¹⁾ Schmitt, dies Journ. [2] 37, 2s.

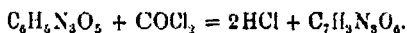
²⁾ Seidel, das. 42, 449; von Chemicki, das. 42, 440.

³⁾ Ann. Chem. 88, 281.

Durch frühere Versuche war im Schmitt'schen Laboratorium constatirt worden, dass bei niedrigen Temperaturen keine Reaction zwischen Pikraminsäure und Chlorkohlenoxyd eintritt. Ich vollzog die Einwirkung in folgender Weise: je 10 Grm. reiner, fein zerriebener Pikraminsäure wurden mit einer 15procent. Lösung von COCl_2 in Chloroform in Glasröhren eingeschlossen, gut durchgeschüttelt und 4—5 Stunden lang auf 130° — 140° erhitzt. Die rothe Farbe der Pikraminsäure war alsdann verschwunden, und das Produkt bildete eine gelbgraue, krystallinische Masse. Beim Oeffnen der Röhren entwich unter grossem Drucke massenhaft Salzsäuregas neben dem nicht verbrauchten Carbonylchlorid. Zur vollständigen Entfernung des letzteren wurde die Masse auf dem Wasserbade erwärmt. Die Unlöslichkeit des Reactionsproductes in Chloroform gestattet, dasselbe durch Auswaschen mit letzterem von etwas Harz zu befreien, worauf durch einmaliges Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser bereits ein analysenreines Material erhalten wird. Eine geringe Zersetzlichkeit desselben durch heisses Wasser kennzeichnet sich durch Rothfärbung des letzteren. Das Präparat wurde durch Absaugen möglichst vom Wasser befreit und im Luftbade bei 110° getrocknet. Aus 180 Grm. Pikraminsäure erhielt ich 152,8 Grm. des ein Mal aus Wasser umkrystallisirten, vollständig reinen Productes vom Schmelzp. 222° — 223° (uncorr.), dessen Analyse folgende Werthe ergab:

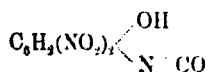
	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$:
C	37,55	37,24	—	37,33 %
H	1,40	1,68	—	1,33 „
N	—	—	18,57	18,67 „

Auf Grund der so gefundenen empirischen Zusammensetzung des Einwirkungsproductes muss man die Reactionsgleichung formuliren:



Die angegebene Ausbeute entspricht $75,1\%$ der nach dieser Gleichung möglichen. Die Reaction gestaltet sich hier anders als beim o-Amidophenol (S. 425), da unter den eingehaltenen Bedingungen die Ausbeute nicht durch Bildung

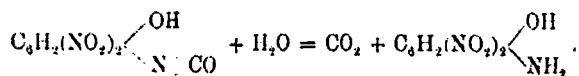
von salzsaurem Salz des Dinitroamidophenols beeinträchtigt werden kann, indem nämlich das salzsaure Salz der Pikraminsäure schon bei 80° zerfällt, so dass also bei der Reactions-temperatur 130°—140° die gesammte Pikraminsäure dem Angriffe des Carbonylchlorids ausgesetzt ist. Dem Produkte kommt, wie im Folgenden erwiesen werden wird, die Constitution eines Isocyansäure-oxydinitrophenylesters:



zu, weshalb ich bereits von jetzt ab diesen Körper kurzweg als „Isocyanat“ bezeichnen werde.

Das Isocyanat ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser. leichter in siedendem, aus welchem es beim langsamen Erkalten in hellbraunen, bisweilen nahezu weissen Spiessen auskrystallisirt, welche man einige Centimeter lang erhalten kann. Auch sehr kleine Krystalle lassen unter dem Mikroskope stets die für das Isocyanat charakteristische, schräg abgeschnittene Prismenform erkennen. Leichter als in Wasser ist das Isocyanat in Aethyl- und in Methylalkohol löslich, ferner in Aether, Aceton, in conc. Salzsäure und sehr leicht in Essigsäure, wenig löslich in Benzol und unlöslich in Chloroform. Sowohl wässrige als alkoholische Lösung reagiren sauer. Das trockne, vollkommen luftbeständige Präparat wird durch Ammoniakgas sofort gelb, bei längerer Einwirkung roth gefärbt.

Durch mehrstündiges Kochen mit Wasser wird das Isocyanat in Pikraminsäure zurückverwandelt, worauf die bereits erwähnte Rothfärbung des Wassers beim Umkrystallisiren des Isocyanats zurückzuführen ist. Viel schneller vollzieht sich diese Rückbildung, wenn man das Isocyanat mit Wasser im geschlossenen Rohre auf etwa 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Kohlensäure, so dass also die Zerlegung des Isocyanats nach der Gleichung erfolgt:



M o m e n t a n erfolgt diese Zersetzung bei Anwendung heisser, wässriger Aetzalkalilösungen. Weniger energisch

wirken die Aetzalkalien bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso die kohlen-sauren Alkalien. Schüttelt man z. B. das Isocyanat mit wenig Natronlauge oder noch besser mit Sodalösung, so erfolgt nicht sofort vollständige Lösung, sondern als Zwischenprodukt tritt ein in Sförmig gekrümmten, mikroskopischen Haarbüscheln krystallisirender Körper in der tiefrothen Flüssigkeit auf, welcher bei längerer Berührung mit letzterer verschwindet. Wird er jedoch sofort abfiltrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen, so zeigt er gelbe Farbe und erweist sich als das Natriumsalz des Isocyanats; denn beim Uebergehen mit Säuren wird letzteres daraus gewonnen.

Wegen der Leichtlöslichkeit dieser Alkalisalze können sie aus wässriger Lösung nicht isolirt werden; hingegen gelingt ihre Isolirung, wenn man in die schnell bereitete, kalte, alkoholische Lösung des Isocyanats die berechnete Menge titrirter alkoholischer Alkalilauge einfließen lässt. Es scheidet sich das gelbe bis gelbbraune Alkalisalz aus der rothen Flüssigkeit aus, das Kaliumsalz sofort, das Natriumsalz erst nach längerem Stehen. Man wäscht sie mit absolutem Alkohol aus und trocknet sie im Luftbade bei 110°.

Bei der Analyse, sowohl dieser wie aller übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Metallsalze, muss man stets zunächst den organischen Bestandtheil durch Erwärmen mit wenig conc. Salpetersäure zerstören, da sie sämtlich infolge der Anwesenheit der Nitrogruppen beim trocknen Erhitzen verpuffen.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7N_3O_6H_7K$:
K	14,72	14,83 %.
		Berechnet für $C_7N_3O_6H_7Na$:
Na	9,05	9,31 %.

Die Ausbeute ist aus Gründen, welche weiter unten erörtert werden, nicht ganz die theoretische.

Aus der wässrigen Lösung dieser Alkalisalze wird durch Silbernitrat ein Silbersalz in Form einer gelben, schleimigen oder gallertartigen Masse, durch Chlorbaryum ein Baryumsalz in rothen, amorphen Flocken gefällt.

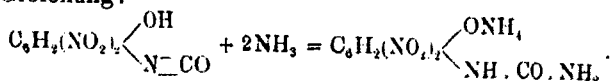
Durch die Existenzfähigkeit von Salzen documentirt das Isocyanat seinen sauren Charakter; dasselbe verdrängt sogar die Kohlensäure aus ihren Alkalisalzen. Bei der später veri-

ficirten Isocyanstructur musste eben das aus der Pikraminsäure stammende Phenolhydroxyl noch vorhanden sein und somit dem Isocyanate saure Eigenschaften verleihen, so dass den

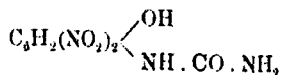
Salzen die allgemeine Constitutionsformel $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{N} \text{---} \text{CO} \end{matrix}$ zukommt.

1. Verhalten des Isocyanats gegen Ammoniak.

Anders als gegen die nichtflüchtigen Alkalien verhält sich das Isocyanat gegen Ammoniak, und zwar ist es gleichgültig, ob man wässriges oder alkoholisches Ammoniak anwendet — in beiden Fällen bildet sich sofort unter Addition zweier Moleküle Ammoniak das Ammonsalz eines Harnstoffs nach der Gleichung:



Aus der rothen ammoniakalischen Lösung wird durch Ansäuern mit Salzsäure oder Essigsäure der freie Oxydinitrophenylharnstoff, das Uramidodinitrophenol:



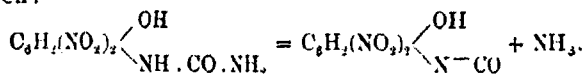
als gelber Körper ausgeschieden. Verdünnt man vor dem Ansäuern mit Salzsäure die Lösung des Isocyanats in Ammoniak mit siedend heissem Wasser so stark, dass die Salzsäure nicht sofort eine Fällung bewirkt, so scheidet sich beim Erkalten der Harnstoff in deutlichen gelben Nadeln aus, während er aus der kalten Lösung nur in mikroskopischen, zum Theil zu Flocken verfilzten, prismatischen Nadeln gefällt wird.

Er ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, so dass man ihn leicht durch Auswaschen von der letzten Spur Salzsäure und Chlorammon befreien kann. Im Schmelzröhrchen bräunt er sich bei 182°—190° und schmilzt undeutlich erst gegen 220°. Er ist schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in Eisessig, aus welchem er beim Verdünnen mit Wasser wieder gut krystallisirt ausfällt. Ein einmaliges Fälln aus der Lösung des reinen Ammonsalzes durch Salzsäure genügt indessen vollständig, um ein analysenreines Präparat zu erhalten.

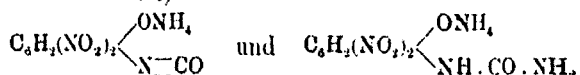
Gefunden:		Berechnet für
		$C_6H_7(NO_2)_2 \begin{cases} OH \\ NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{cases}$
C	34,84	34,71 %
H	2,55	2,48 „

Es gelingt nicht, den Harnstoff aus heissem Wasser umzukrystallisiren, weil er dabei theilweise eine eigenthümliche, rückläufige Zersetzung zu Isocyanat erleidet, von welchem der unverändert gebliebene Harnstoff schwer zu trennen ist. Bei der Schwerlöslichkeit des Harnstoffs muss man mit einer reichlichen Menge Wasser mehrmals aufkochen, um schliesslich eine rothe Lösung zu erhalten, aus welcher sich nach dem Erkalten, je nach Concentration und Kochdauer entweder ein gelblicher Körper, welcher als Isocyanat charakterisirt wurde, oder das in rothen, mikroskopischen Nadeln krystallisirende Ammonsalz desselben, beide jedoch nur in geringer Menge, ausscheiden. Letzterem ist häufig noch etwas Ammonsalz des Harnstoffs beigemischt. In der Lösung sind ebenfalls beide Ammonsalze enthalten.

Der Vorgang der Rückbildung des Isocyanats aus dem Harnstoffe wird durch Ammoniakverlust des letzteren hervorgerufen:



Gleichwohl kann Ammoniakentwicklung nie beobachtet werden, weil dieses sowohl vom Isocyanat als von dem noch unzersetzt in Lösung befindlichen Harnstoffe unter Bildung der betreffenden Ammonsalze,



gebunden wird, wobei noch zu bemerken ist, dass ersteres bei erneutem Kochen mit Wasser dann sein Ammoniak verliert und das freie Isocyanat hinterlässt.

Das Harnstoff-Ammonsalz krystallisirt aus genügend concentrirter, wässriger oder ammoniakalischer Lösung in sehr charakteristischen, kleinen, dicken, rothen Prismen. Am leichtesten gewinnt man es, indem man das Isocyanat in möglichst wenig verdünntem, heissen Ammoniak löst und die Lösung

langsam erkalten lässt. Stellt man es durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die gut gekühlte alkoholische Lösung des Isocyanats dar, so färbt sich gleich im Beginne der Operation die Lösung roth, und das Salz scheidet sich, besonders nach längerem Stehen, in mikroskopischen, quadratischen, im durchfallenden Lichte gelben, im reflectirten rothen Blättchen aus. Die Mutterlauge liefert nach dem Abblasen des Alkohols durch einen Luftstrom den Rest des Salzes; der Alkohol darf nicht abdestillirt werden, weil dabei das Salz in einen gelben Körper übergeht. Das so dargestellte Salz nimmt beim Umkrystallisiren aus schwach ammoniakhaltigem Wasser die zuerst erwähnte Krystallform an. Ueber Kalk getrocknet, erfuhr es beim mehrstündigen Verweilen im Trockenschranke bei 110° keine Gewichtsabnahme. Im Schmelzröhrchen beginnt es bei 185° seine rothe Farbe zu verlieren.

Die Analysen stimmen auf die Formel:

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_6H_4(NO_2)_3 \begin{cases} ONH_4 \\ NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{cases} :$
C	31,94	—
H	3,73	—
N	—	26,84
		32,43 %
		3,48 „
		27,03 „

Man kann das Ammoniak in dem Salze nicht direct als solches durch Destillation mit verdünnter Natronlauge bestimmen, weil letztere beim Kochen nicht nur den als NH_4 vorhandenen Stickstoff abspaltet, sondern tiefere Zersetzungen des Harnstoffs herbeiführt.

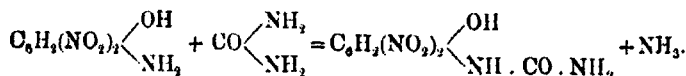
Die leichte Darstellbarkeit des Ammonsalzes empfiehlt dasselbe besonders zur Gewinnung des reinen Harnstoffs.

Die Lösungen des Harnstoffs in heissen Alkalilaugen haben die Eigenschaft, nach dem Erkalten zu Gallerten zu erstarren, wenn sie nicht sehr stark verdünnt werden. Auch das Baryumsalz war nur schwierig gut krystallisirt zu erhalten. Ich stellte dasselbe dar durch Versetzen einer heissen wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbaryum. Nur ein einziges Mal erhielt ich eine kleine Portion von durchweg schön krystallisiertem Salz in seidenglänzenden, rothen, zu Bündeln vereinigten Nadeln. Lufttrocken analysirt, stimmte ihr Baryumgehalt auf ein 5 Mol. Krystallwasser haltendes Salz. Zur Bestimmung

des Wassers stand nur noch eine sehr kleine Portion (0,148 Grm.) zur Verfügung, welche im Luftbade auf 150° erwärmt wurde.

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.	3.	$\left\{ \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{array}{l} \text{O—} \\ \text{NH.CO.NH}_2 \end{array} \right\}_2 \text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}:$
Ba	19,22	19,39	—
H ₂ O	—	—	12,84
			18,30 %
			12,70 „

Der Oxydinitrophenylharnstoff ist identisch mit einem von P. Griess¹⁾ als „Uramidodinitrophenylsäure“ beschriebenen Körper, welchen er erhielt durch Einrühren von Pikraminsäure („Amidodinitrophenylsäure“) in schmelzenden Harnstoff. Im Handbuche von Beilstein, 2. Aufl. 2, 475 ist derselbe als Harnstoff (Uramidodinitrophenol) aufgeführt, und seine Bildung durch die Reaktionsgleichung erläutert:



Ich wiederholte die Griess'sche Darstellungsweise mit dem Unterschiede, dass ich zunächst das Ammonsalz der „Uramidodinitrophenylsäure“ isolirte, indem ich den ersten Auszug der Schmelze mit heissem, verdünnten Ammoniak für sich erkalten liess. Das Salz glich nach Farbe und Krystallform vollständig dem Ammonsalze meines Harnstoffs. Die freie „Uramidodinitrophenylsäure“ wird aus den stark verdünnten, ammoniakalischen Lösungen durch Salzsäure in gelben, aus verfilzten, mikroskopischen Nadeln zusammengesetzten Flocken gefällt. Ein analysenreines Präparat erhält man am besten aus dem vorher isolirten Ammonsalze oder auch aus dem schwerer löslichen Baryumsalze.

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.		$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH.CO.NH}_2 \end{array} :$
C	34,43	—	34,71 %
H	2,64	—	2,48 „
N	—	23,36	23,14 „

Von besonderem Interesse und die Identität beweisend ist die Thatsache, dass sich der Griess'sche Uramidokörper gegen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 5, 1.

siedendes Wasser genau so verhält wie mein Oxydinitrophenylharnstoff (vergl. S. 430). Man kann daher auch, vom Griess'schen Körper ausgehend, in sehr bequemer Weise zum Isocyanat gelangen, wenn man in folgender Weise verfährt: Man löst die Griess'sche Säure in der gerade nöthigen Menge siedenden Wassers, säuert die Lösung mit conc. Salzsäure an und dampft sie auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, wobei man dafür zu sorgen hat, dass sie stets sauer bleibt. Es hinterbleibt dann das Isocyanat als hellbraune Krystallmasse, welche man aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle zeigen unter dem Mikroskope die für das Isocyanat charakteristische Form, schmelzen bei 222°—223° und gaben, mehrmals umkrystallisirt, folgendes Analysenresultat:

	Gefunden:	Berechnet für
		$C_6H_7(NO_2)_2$ $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ N=CO \end{array} \right.$
C	37,38	37,33 %
H	1,65	1,33 „

Dem gegenüber fällt es allerdings auf, dass Griess seine „Uramidodinitrophenylsäure“ aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

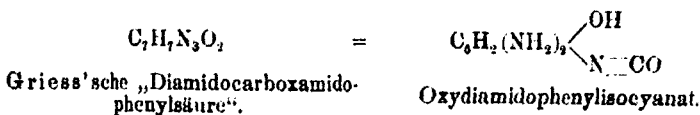
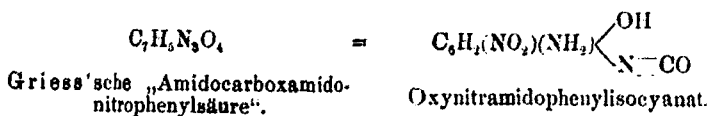
Aus dem Uramidodinitrophenol stellte Griess¹⁾ durch Reduction mit Ammoniumsulfid eine „Amidouramidonitrophenylsäure“, $C_7H_5N_3O_4$, dar. Die Verbindungen derselben mit Säuren schildert er als sehr umsetzungsfähig, indem sie sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen alsbald unter Ammoniakentwicklung und Bildung einer neuen Säure, der „Amidocarboxamidonitrophenylsäure“, $C_7H_5N_3O_4$, zersetzen, welche er mit Zinn und Salzsäure weiter zur „Diamidocarboxamidophenylsäure“, $C_7H_7N_3O_2$, reducirte.

Die Bildung der ersteren erläutert er durch die Gleichung:



Diese Zersetzung entspricht also ganz dem Zerfalle des Uramidodinitrophenols in Isocyanat und Ammoniak (vergl. S. 430), weshalb mit grosser Wahrscheinlichkeit auch die Griess'schen „Carboxamidophenole“ als Isocyanate aufzufassen sind:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 5, 2.



Das von Griess studirte Verhalten der beiden Verbindungen gegen Säuren und Basen wird vollkommen durch diese Constitutionsformeln erklärt.

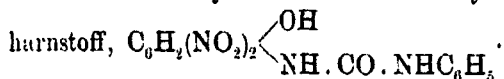
2. Verhalten des Isocyanats zu Anilin.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak auf das Isocyanat reagirt, lag es nahe, auch die Reaction mit einigen aromatischen Basen zu untersuchen, insbesondere mit Anilin, da dieses Reagens sich bereits als sehr werthvoll für die Ermittlung der Constitution der Condensationsprodukte von Carbonylchlorid mit Amidophenolen erwiesen hat.

In der Absicht, zu einem Mol. Isocyanat, ebenso wie 2 Mol. Ammoniak, auch 2 Mol. Anilin zu addiren, also das Anilinsalz eines Diphenylharnstoffs darzustellen, wurde eine abgewogene Menge Isocyanat in ätherischer Lösung mit der auf 2 Mol. berechneten Menge Anilin versetzt. Selbst nach mehrtägigem Stehen erfolgt indessen aus der tiefrothen Flüssigkeit keine Ausscheidung; zwar hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers ein rother Körper, dieser kann jedoch wegen seiner Leichtlöslichkeit in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln nicht rein isolirt werden.

Hingegen wurde ein Oxydinitrophenyl-phenylcarbamid, das Produkt der Addition von 1 Mol. Anilin zu 1 Mol. Isocyanat in folgender Weise gewonnen. Das Isocyanat wurde in heissem Anilin gelöst, und die Lösung mit concentrirter Salzsäure zur Bindung des überschüssigen Anilins versetzt. Man erhält einen dicken, orangefarbenen Brei, welchem durch Einrühren in eine grosse Menge siedend heisser verdünnter Salzsäure das salzsaure Anilin vollständig entzogen wird. Die gelbe, amorphe Masse wird lufttrocken entweder aus siedendem Eisenig.

welcher nach Eintritt der Lösung durch heisses Wasser verdünnt wird, oder aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der neue Harnstoff wird dann in gleichmässigen, mikroskopischen, rothen Prismen erhalten, welche sich im Schmelzröhrchen erst über 200° zersetzen, daher im Luftbade bei 110° getrocknet werden können. Die Analyse stimmt auf den Oxydinitrophenyl-phenyl-



	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_6H_2(NO_2)_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$
C	48,69	48,74	—	49,06 %
H	3,29	3,10	—	3,15 „
N	—	—	13,05	17,61 „

Er ist äusserst leicht löslich in Anilin (mit tiefrother Farbe) und in Aceton, schwerer in Aether; trotzdem gelingt es nicht, aus der Anilinlösung durch Aether den Harnstoff auszufällen. Dies weist neben der rothen Farbe darauf hin, dass sich in der Anilinlösung das Anilinsalz des Harnstoffs befindet, welches demnach in Aether leicht löslich sein muss; der Harnstoff selbst ist schwer löslich und färbt den Aether nur gelb bis hellroth. — Durch dieses Verhalten des Diphenylharnstoffs gegen Anilin wird die schon constatirte Unmöglichkeit, das Anilinsalz desselben zu isoliren, bestätigt.

Aber auch durch die glatte Addition eines Moleküls Anilin ist das Condensationsprodukt von Carbonylchlorid mit Pikraminsäure in so auffälliger Weise von dem Verhalten des Carbonylamidophenols gegen Anilin¹⁾ verschieden, dass für ersteres

eine Carbonylamidophenolstructur, $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CO}$, ausgeschlossen ist.

3. Verhalten des Isocyanats gegen Phenylhydrazin.

Hier gelang es, das Phenylhydrazinsalz eines Phenylhydrazinharnstoffs als vollkommenes Analogon zu dem mit Ammoniak erhaltenen Ammonsalze darzustellen.

¹⁾ von Chelmicki, dies. Journ. [2] 42, 440.

Fügt man zu der ätherischen Lösung des Isocyanats die berechnete Menge Phenylhydrazin, so scheiden sich nach längerem Stehen orangefarbige, glänzende Blättchen aus, welche von der Mutterlauge getrennt, mit Aether ausgewaschen und über Kalk oder Schwefelsäure getrocknet werden. Aus der Mutterlauge kann durch Abdestilliren des Aethers der gelöst gebliebene Theil des Salzes erhalten werden. Dasselbe zersetzt sich im Schmelzröhrchen gegen 130° , ist unlöslich in Wasser, beim Kochen damit scheint es Phenylhydrazin abzuspalten; leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Benzol und Petroläther. Beim Uebergiessen mit Salzsäure färbt es sich sofort gelb; im Luftbade auf 120° erhitzt, verliert es Phenylhydrazin und es bleibt ein schmutzig gelber Körper zurück.

Die Analysen stimmen auf das Phenylhydrazinsalz eines Oxydinitrophenylhydrazinharnstoffs.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_6H_2(NO_2)_2$ $\left\{ \begin{array}{l} OH, NH_2 \cdot NHC_6H_5, \\ NH \cdot CO \cdot NH \cdot NHC_6H_5 \end{array} \right. ;$
C	51,68	51,76	—	51,70 „
H	4,68	4,52	—	4,31 „
N	—	—	22,70	22,22 „

Jedenfalls ist es überraschend, dass gerade dieser Phenylhydrazinharnstoff ein Phenylhydrazinsalz zu bilden vermag, während es mir bei der Pikraminsäure nicht gelang, ein solches zu isoliren, obwohl es in ätherischer Lösung zu existiren scheint. Man kennt nur Verbindungen des Phenylhydrazins mit Phenolen, die einen entschieden sauren Charakter haben, wie Pikrinsäure.¹⁾

Dem Salze $C_6H_2(NO_2)_2$ $\left\{ \begin{array}{l} OH, NH_2 \cdot NHC_6H_5 \\ NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$ wird durch Kochen mit Aethylalkohol oder beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure leicht das am Hydroxyl angelagerte Molekül Phenylhydrazin entzogen; dasselbe erfolgt auch schon, nur schwieriger, beim andauernden Kochen mit Aether.

Den hierbei resultirenden, freien Phenylhydrazinharnstoff kann man leichter und schneller unter Umgehung der

¹⁾ E. Fischer, Ann. Chem. 190, 85.

Isolirung des Phenylhydrazinsalzes direct aus dem Isocyanate gewinnen. Man löst das letztere unter Erwärmen auf dem Wasserbade in absolutem Alkohol, kühlt die Lösung sofort ab, fügt wenig mehr als die 2 Mol. entsprechende Menge Phenylhydrazin hinzu und giesst das Gemisch in viel siedend heisse, stark verdünnte Salzsäure ein. Es fällt sofort der Phenylhydrazinharnstoff als gelber, sehr voluminöser Körper (Mikr.: feine Nadelchen) aus, den man nach dem Erkalten der Flüssigkeit von dieser trennt und in siedendem Eisessig löst, aus welchem er nach dem Verdünnen mit heissem Wasser allmählich in kleinen, gelben Nadeln auskrystallisirt. Der Mutterlauge entzieht man durch weiteres Verdünnen mit Wasser den Rest der Verbindung.

Ausser in Eisessig und Alkohol ist dieselbe in Aceton leicht löslich; dagegen sehr wenig löslich in Wasser, in Aether, Benzol und Chloroform. Ammoniak und die Alkalien lösen sie unter Zersetzung mit rother Farbe auf. Sie schmilzt bei 202°—203° unter Zersetzung.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Verbindung ergab folgend: Werthe:

Gefunden:		Berechnet für	
1.	2.	$C_8H_7(NO_2)_2 \begin{cases} OH \\ NH.CO.NH.NHC_6H_5 \end{cases}$	
C	46,87	—	46,85 %
H	3,62	—	3,80 "
N	—	21,28	21,02 "

Hervorgehoben muss werden, mit welcher Leichtigkeit sich der Anilido- und Phenylhydrazinkörper in ätherischer Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ bildet, während die betreffenden Anilidokörper des Carbonylamidophenols nur im geschlossenen Rohre unter Druck und bei hoher Temperatur erhalten wurden. Es liefert dies eine weitere Bestätigung dafür, dass das Condensationsprodukt von Carbonylchlorid mit Pikraminsäure ein Isocyanat ist, wie dieses auch durch das im folgenden Abschnitte erörterte Verhalten gegen Alkohole bewiesen wird.

4. Verhalten des Isocyanats zu Aethyl-, resp. Methylalkohol.

Nimmt man zunächst die Isocyanstructur als noch nicht bewiesen an, so muss auch in dem Falle einer Carbonyl- oder einer Carbinolstructur [letztere: $C_6H_5(NO_2)_2 \begin{matrix} O \\ \diagup \\ N \end{matrix} C(OH) \right]$ das Hydroxylwasserstoffatom durch Alkyl vertretbar sein, während bei einem Isocyanate ausser dieser Substitution noch die Addition von 1 Mol. Alkohol in Frage kommt, wenn man, wie gewöhnlich, die Alkytirungsversuche in alkoholischer Lösung vornimmt.

Ich versuchte zunächst die Substitution durch Aethyl. Eine alkoholische Lösung des „Isocyanats“ wurde mit der zur Bildung des Natriumsalzes hinreichenden Menge einer titrirten, alkoholischen Natronlauge versetzt, und sodann mit Jodäthyl 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nachdem hierauf das überschüssige Jodäthyl und ein Theil des Alkohols abdestillirt worden waren, wurde die rückständige Lösung in die vier- bis fünffache Menge heissen Wassers gegossen, wobei ein gelber Körper ausfiel. Derselbe wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, und zur Reinigung nochmals seine alkoholische Lösung in heisses Wasser eingegossen. Nach dem Erkalten krystallisirt er vollständig aus in seidenglänzenden, gelben Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 152° — 153° (uncorr.). Feucht der Luft ausgesetzt, färben sie sich roth. Sie sind leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, in heissem Aethyl- und Methylalkohol und in Eisessig, unlöslich in Petroläther. Sie lösen sich ferner leicht in verdünnter wässriger Natronlauge, schwerer in Kalilauge, mit tiefrother Farbe, jedoch nicht ohne Zersetzung. Ein einmaliges Aufkochen mit verdünnter (z. B. schon 8procent.) Natronlauge genügt, um als Zersetzungsprodukte pikraminsaures und kohlen-saures Natrium nachweisen zu können. In verdünntem Ammoniak löst sich das vermeintliche Aethylirungsprodukt ebenfalls sehr leicht, wird jedoch durch Salzsäure oder Essigsäure unverändert wieder ausgefällt. Vor der Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei 120° im Luftbade er-

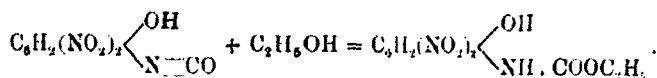
wärmt, erfuhr es eine fortgesetzte Gewichtsabnahme, ohne sich äusserlich zu verändern. Als es dann von neuem analysirt wurde, ergaben sich dieselben Resultate wie von der im Vacuum getrockneten Probe, so dass als Grund für die Gewichtsabnahme nur Flüchtigkeit der Substanz gelten kann, eine Eigenschaft, welche sie übrigens mit der Pikraminsäure theilt, wie ich mich durch einen Gegenversuch überzeugte.

Die Analysen stimmten nicht auf das einfach äthylirte Isocyanat, $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{matrix} \swarrow OC_2H_5 \\ \searrow N \text{---} CO \end{matrix}$, wohl aber auf das Additionsprodukt von 1 Mol. Alkohol zu 1 Mol. Isocyanat, wodurch es wahrscheinlich gemacht wurde, dass das Jodäthyl überhaupt ohne Einwirkung auf das Isocyanat geblieben war und nur der Alkohol damit reagirt hatte. Dies konnte durch den Versuch leicht bestätigt werden. Ich erhielt denselben Körper vom Schmelzpunkte 153° , wenn ich die alkoholische Lösung des Isocyanats mit einem geringen Ueberschusse von alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmte und nach dem Verdünnen mit heissem Wasser mit Salzsäure ansäuerte. Das Jodäthyl war bei dem ersten Aethylirungsversuche nur insoweit betheiligt, als es das Natrium aus dem Natriumsalze des Isocyanats zu NaJ band. Beim Verdünnen mit Wasser fällt daher sofort das Aethylderivat aus, während bei Abwesenheit von C_2H_5J (zweiter Versuch) ausserdem mit Salzsäure angesäuert werden muss, um das offenbar zur Bildung von Alkalisalzen befähigte Aethylderivat zur Abscheidung zu bringen. Dieser zweite Versuch bringt auch Aufklärung darüber, weshalb bei der Darstellung der Alkalisalze des Isocyanats (S. 428) die theoretische Ausbeute beeinträchtigt wird. — Diese Salze nehmen bei längerem Verweilen in der alkoholischen Flüssigkeit Alkohol auf unter Bildung der Alkalisalze eines Aethylurethans (vergl. die Gleichung unten).

Die Gegenwart des Alkalis beschleunigt zwar die Reaction, ist aber vollkommen entbehrlich. Man kocht entweder das Isocyanat in alkoholischer Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler oder erhitzt es mit Alkohol im geschlossenen Rohre. Wendet man auf 10 Grm. Isocyanat etwa 300 Ccm. absoluten Alkohol an, so ist nach 6—8stündigem Kochen am

Rückflusskühler die Bildung des Produktes beendet. Beim langsamen Erkaltenlassen krystallisirt es fast vollkommen aus; der Rest wird durch Eingiessen der Mutterlauge in viel Wasser gewonnen. Erhitzt man mit Alkohol im geschlossenen Rohre — ich wandte ebenfalls je 10 Grm. an — 4—5 Stunden lang auf 100° — 120° , so erstarrt der Inhalt zu einer seidglänzenden, gelben Krystallmasse. Beim Oeffnen des Rohres überzeugt man sich, dass bei der Reaction keine Gase aufgetreten sind. Nach dem Auswaschen der röthlichen Mutterlauge mit kaltem Alkohol trocknet man am besten das gut abgesaugte Präparat sofort bei 100° — 110° .

Die Ausbeute kommt der theoretischen gleich, welche sich durch Addition eines Moleküls Alkohol zu einem Molekül Isocyanat berechnet:



Die Analysen ergaben:

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$
C	40,23	39,77	39,95	40,00 %
H	3,49	3,54	3,62	3,32 „

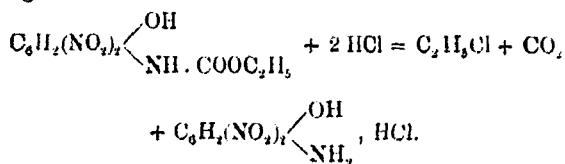
Mit dieser Constitution des Additionsproduktes als

Oxydinitrophenylcarbaminsäure-äthylester,

Oxydinitrophenylurethan, deckt sich auch die Existenzfähigkeit der im Folgenden beschriebenen Salze, sowie sein Verhalten beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre.

3 Grm. Urethan wurden mit concentrirter Salzsäure 7 Stunden lang auf 140° erhitzt. Die Röhre enthielt dann eine rothgelbe Flüssigkeit, in welcher nur wenige Krystallfitter und etwas Harz sichtbar waren. Beim Einhalten der Capillaren in eine nicht leuchtende Bunsenflamme entwichen unter Druck HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (grüne Flammenfärbung) und CO_2 , während aus der Lösung nach Abfiltriren des Harzes und Vertreibung der Salzsäure Pikraminsäure isolirt wurde; Urethan war nicht

mehr vorhanden. Die Spaltung verläuft also nach der Gleichung:



Diese sowie die analoge Zersetzung des Urethans mit wässrigem Alkali (S 438) und die grosse Beständigkeit seines Kaliumsalzes gegen alkoholisches Alkali haben gelehrt, dass durch die genannten Reagentien eine Verseifung des Carbaminsäureäthylesters nicht herbeigeführt werden kann. Zur Ergänzung wurde noch sein Verhalten gegen Wasser und conc. wässriges Ammoniak geprüft. Mit Wasser kann man es Tage lang, ohne Veränderung zu bewirken, am Rückflusskühler kochen oder mehrere Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzen; bei 140°—160° tritt Verharzung ein. Durch Erhitzen mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak im Rohre erzielt man nur das Ammonsalz des Urethans.

Das Ammonsalz wird mit quantitativer Ausbeute und ganz rein erhalten, wenn man das Urethan unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Alkohol löst und in die noch warme Lösung Ammoniakgas, zuletzt unter Kühlung, bis zur Sättigung einleitet. Nach dem Abdunsten des Alkohols (Abdestilliren zersetzt das Salz theilweise, sobald das überschüssige Ammoniak verflüchtigt ist) erhält man dicke, glänzende, rothe Prismen, welche im Trockenschranke bei 100° anfangen sich unter Gelbfärbung zu zersetzen und bei 135°—140° alles Ammoniak unter Zurücklassung des Urethans verlieren; weshalb sie nur über Kalk getrocknet wurden.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{cases} \text{ONH}_4 \\ \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$
N	19,69 19,58	19,50 %

Das Kaliumsalz wurde auf folgende Weise rein dargestellt.

Eine abgewogene Menge Urethan löst man in so viel

442 Rudolf: Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure.

heissem Alkohol, bis die Lösung beim schnellen Abkühlen keine Ausscheidung gab, und hierauf lässt man eine äusserst verdünnte alkoholische Kalilauge von bekanntem Gehalte einfließen. Bereits als die 1 Mol. KHO entsprechende Menge Lauge sich im Reactionsgefässe befand, setzte sich ein rothes Salz zu Boden, dessen Menge augenscheinlich durch weiter hinzugefügtes Aetzkali nicht vermehrt wurde. Nach sorgfältigem Verdrängen der Mutterlauge durch Alkohol wurde das Salz bei 100° getrocknet und analysirt. Unter dem Mikroskope erkennt man äusserst feine, zu Flocken vereinigte, rothe Nadelchen, leicht löslich in kaltem Wasser, aus welcher Lösung durch Säuren das Urethan wieder ausgefällt wird.

Gefunden:	Berechnet für	
K	12,57	$\begin{array}{l} \text{OK} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_2 \\ \diagdown \\ \text{NH.COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
		12,62 %.

Silbersalz. Eine Portion des Ammonsalzes wurde, in absolutem Alkohol gelöst, mit derjenigen Menge einer 20 proc. Silbernitratlösung versetzt, welche dem Verhältnisse: 1 Mol. Ammonsalz + 2 Mol. AgNO₃ entspricht, also hinreichen musste, auch den Imidwasserstoff durch Silber zu substituiren. Es schied sich bald ein orangefarbiges Salz ab, dessen Menge sich beim Stehen und öfteren Umschütteln vermehrte. Unter dem Mikroskop erkennt man Nadeln, zum Theil zu Klumpen verfilzt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde das Salz aus heissem Wasser umkrystallisirt; man erhält dunkelorangefarbige, federförmige Aggregate, welche beim Trocknen bei 100°—110° rothe Farbe annehmen, ebenso beim langen Verweilen im Exsiccator, während beim Stehen an der Luft die Orangefarbe wieder erscheint.

Aus der Mutterlauge wurde durch Salzsäure viel Chlorsilber gefällt, welchem, wie das Ausschütteln mit Aether zeigte, nur sehr wenig Urethan beigemischt war, ein Beweis einerseits für die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes in Alkohol, resp. kaltem Wasser, andererseits dafür, dass ein Theil des hinzugefügten Silbernitrats nicht in Reaction getreten war.

Die Silberbestimmung erfolgte in dem mehrmals aus Wasser umkrystallisirten, bei 130° getrockneten Salze.

Gefunden:	Berechnet für
Ag 28,70	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_2 \begin{cases} \text{OAg} \\ \text{NH.COOC}_2\text{H}_5 \end{cases} : \\ 28,51 \% \end{array}$

Ein Disilbersalz war demnach nicht darstellbar.

Man kann das Monosilbersalz auch aus der stark verdünnten, wässrigen Lösung des Ammonsalzes durch Einfließenlassen einer verdünnten Silbernitratlösung bereiten. Das schwer lösliche Silbersalz scheidet sich sehr voluminös ab. Beim Trocknen im Luftbade tritt wieder der schon erwähnte Farbenwechsel ein; beim Trocknen grösserer Mengen im Exsiccator zeigen die äusseren Partien bald einen schwarzen Rand.

Wie im vorhergehenden bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Natriumsalz des Isocyanats (siehe S. 438) bereits gefunden wurde, gelingt die Aethylirung des Hydroxyls im Urethan auf diese Weise nicht. Einige weitere Versuche zur Gewinnung eines Aethoxydinitrophenylurethans, welche ebenfalls negativ verliefen, mögen kurz beschrieben werden.

Aus dem sorgsam bereiteten, von Silbernitrat vollkommen befreiten Silbersalze des Urethans wird, wenn es in absolutem Alkohol suspendirt, mit der berechneten Menge Jod- oder Bromäthyl versetzt wird, schon nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das Silber vollständig als Jod- oder Bromsilber gefällt, während sich darüber bisweilen die gelben Nadeln des unveränderten Urethans abscheiden, die aber stets beim Verdunsten oder Einengen der vom Halogensilber abfiltrirten alkoholischen Lösung erscheinen. Charakterisirt wurden sie durch Mikroskop, Schmelzpunkt, Ammon- und Silbersalz.

Ein Gegenversuch mit dem ebenfalls äusserst sorgfältig dargestellten und auf Reinheit geprüften Silbersalze der Pikraminsäure führte zu demselben negativen Resultate. Das Ergebniss war sogar noch insofern schlechter, als die Pikraminsäure dabei verharzt, also nicht zurückgewonnen werden kann wie das Urethan.

Wird das Kaliumsalz des Urethans in absolutem Alkohol suspendirt und Bromäthyl hinzugefügt, so bleibt es selbst bei

444 Rudolf: Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure.

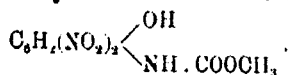
14tägigen Stehen unverändert, beim 8stündig. Kochen am Rückflusskühler jedoch oder beim 5stündigen Erhitzen im Rohre auf 100°—105° wird es in Bromkalium und Urethan zerlegt.

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die concentrirte, alkoholische Lösung wird das Urethan ebenfalls nicht verändert.

Directe Aethylierung ist mithin auf keine Weise durchführbar.

Auch Köhler¹⁾ erhielt sein p-Aethoxyphenylurethan, das einzige bisher bekannte, nicht durch Aethylierung des Hydroxyls; vielmehr war das Aethoxyl bereits in dem p-Amidophenetol, welches er mit Chlorameisensäureester behandelte, fertig gebildet vorhanden.

Oxydinitrophenylcarbaminsäure-methylester,



Die Darstellung dieses Urethans kann wie beim Aethylester am Rückflusskühler oder im geschlossenen Rohre erfolgen. Alle mit dem Ester gemachten Erfahrungen gleichen den beim Aethylester beschriebenen.

Seideglänzende, gelbe Nadeln, leicht mehrere Centimeter lang zu erhalten. Schmelzp. 179° (uncorr.).

Gefunden:		Berechnet für	
		$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{COOCH}_3 \end{cases}$	
C	57,37		37,36 %
H	2,93		2,73 „

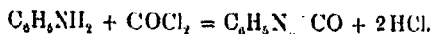
Der Stickstoff wurde in dem schön krystallisirten, rothen Ammonsalze bestimmt.

Gefunden:		Berechnet für	
		$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \begin{cases} \text{ONH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{COOCH}_3 \end{cases}$	
N	20,70		20,44 %

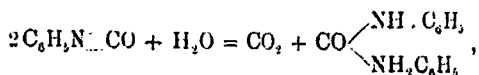
¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 261.

Zum Schlusse sei noch auf die weitgehende Analogie zwischen dem chemischen Verhalten des Condensationsproduktes von Chlorkohlenoxyd mit Pikraminsäure und dem des Phenylisocyanats hingewiesen.

Phenylisocyanat (Phenylcarbimid, Carbanil) wird nach Hentschel¹⁾ dargestellt durch Ueberleiten von Chlorkohlenoxyd über geschmolzenen Diphenylharnstoff oder einfacher über geschmolzenes salzsaures Anilin:

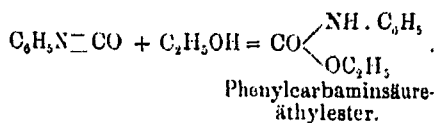
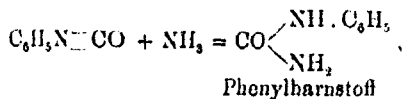


Phenylisocyanat zerfällt durch Wasser in CO_2 und Diphenylharnstoff:



mein Condensationsprodukt in CO_2 und Pikraminsäure (S. 427).

Vom Phenylisocyanate ist ferner bekannt, dass es mit Ammoniak einen Harnstoff und mit Alkoholen Carbaminsäureester (Urethane) durch einfache Addition liefert nach den Gleichungen:



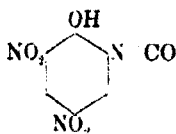
Mein Condensationsprodukt nimmt durch Addition 2 Mol. Ammoniak (S. 429) und je 1 Mol. Alkohol (S. 439 und 440) auf. Letztere Reaction tritt auch ein, wenn das Hydroxyl vorher durch Alkali neutralisirt wurde (S. 439).

Erwägt man überdies die Bildung des Condensationsproduktes aus dem Griess'schen Uramidodinitrophenol (S. 432), so kann ein Zweifel über die Constitution desselben als

¹⁾ Ber. 17, 1234.

446 Rudolf: Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure.

Oxydinitrophenylisocyanat,
Isocyan säure-oxydinitrophenylester,
Oxydinitrocarbanil,



nicht entstehen.

Bei der Darstellung des Phenylisocyanats nach Hentschel ist zur Einleitung der Reaction bereits höhere Temperatur erforderlich, ebenso wie sich Pikraminsäure mit COCl_2 erst bei 130° — 140° unter Druck condensirt, während o-Amidophenol nach der Schmitt'schen Synthese schon bei gewöhnlicher Temperatur mit COCl_2 reagirt. Die im Carbonylamidophenol vorhandene Ringschliessung ist offenbar leichter zu bewerkstelligen als die Anlagerung des Carbonyls an den Stickstoff zu einer Isocyanverbindung. Der Grund dafür, dass die Ringschliessung beim Dinitroamidophenol nicht zustande kommt, kann nur in der „chemischen Influenz“ der zweiten, zum Hydroxyl in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe, resp. in der gemeinsamen Influenz beider Nitrogruppen gefunden werden.

Ob die in Orthostellung befindliche Nitrogruppe auch bei Abwesenheit der p-Nitrogruppe dieselbe „Influenz“ auf die mit Chlorkohlenoxyd sich abspielende Reaction habe, ist eine noch offene Frage, während die „Influenz“ der p-Nitrogruppe bei Abwesenheit der o-Nitrogruppe durch eine folgende Abhandlung klar gestellt wird.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Neunundzwanzigste Abhandlung.

Hydrirung geschlossener Ringe;

(vierte Mittheilung)¹⁾

von

F. Stohmann und Langbein.

In der ersten, die Hydrirung des Benzolkernes betreffenden Untersuchung, deren Resultate im September 1890 veröffentlicht wurden, hatte sich ergeben, dass der durch auf einander folgende Anlagerungen von je 2 Atomen Wasserstoff an den Benzolkern bewirkte Energiezuwachs nicht ein gleichmässiger ist, sondern derartig erfolgt, dass die ersten zwei Wasserstoffatome den grössten, die beiden folgenden einen weit geringeren, die dritten einen gleich geringen Energiezuwachs wie die beiden vorhergehenden hervorgerufen, während das vierte Atompaar des Wasserstoffes, welches durch seine Anlagerung zugleich die Sprengung des Benzolkerns und die Umwandlung desselben in eine offene Kette bewirkt, wieder eine andere Vergrösserung des Energiezuwachses bedingt. Der Betrag der letzteren liegt zwischen dem Werthe der beiden vorher genannten.

Im Durchschnitte der Beobachtungen, welche bei den verschiedenen isomeren Formen der hydrirten Terephtalsäuren und zum Theile bei deren Methylestern angestellt, und später für die hydrirten Ortho-Phtalsäuren bestätigt wurden, haben sich folgende Zahlen für den Energiezuwachs der einzelnen Hydrirungsstufen ergeben.

Erste Stufe:

Uebergang der Phtalsäuren zu den Dihydrophtalsäuren:
68,7 Cal.

Zweite Stufe:

Uebergang der Dihydrophtalsäuren zu den Tetrahydrophtalsäuren:

45,3 Cal.

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 43, 1 u. 538; 45, 475.

Dritte Stufe:

Uebergang der Tetrahydrophthalsäuren zu den Hexahydrophthalsäuren:

45,3 Cal.

Vierte Stufe:

Uebergang von den Hexahydrophthalsäuren zu den Korksäuren:

54,8 Cal.

Zur Würdigung dieser Zahlen ist hervorzuheben, dass sie Mittelwerthe von verschiedenen, an verschiedenem Materiale angestellten Beobachtungen sind. Da aber die einzelnen isomeren Verbindungen, aus deren Wärmewerthe die Beobachtungszahlen abgeleitet wurden, nicht völlig gleiche, sondern nur annähernd gleiche Wärmewerthe haben, so können jene Zahlen auf *absolute* Genauigkeit keinen Anspruch machen, sondern nur sehr angenäherte Werthe darstellen.

Auf Grund dieser Zahlen war für eine ganze Anzahl von Verbindungen, von denen nur der Wärmewerth des ersten Gliedes der Reihe und der Werth der letzten Hydrirungsstufe bekannt war, der Werth der einzelnen Glieder berechnet, und es zeigte sich dabei stets, dass der berechnete Werth des letzten Gliedes mit dem gefundenen in völliger Uebereinstimmung sich befand. So wurde der Werth des normalen Hexans aus dem des Benzols, der Werth des Heptans aus dem des Toluols, der Werth der Heptylsäure aus dem der Benzoësäure, der Werth der Octylsäure aus dem der Toluylsäure u. s. w. berechnet und mit der Beobachtung in genügender Uebereinstimmung befunden.

Eine Controle der für die Zwischenstufen berechneten Werthe war nicht möglich, da die meisten derselben zur Zeit jener Publication überhaupt noch nicht bekannt, jedenfalls uns nicht zugänglich waren. Inzwischen sind die Zwischenglieder der Benzolreihe von von Baeyer dargestellt und uns gütigst überlassen worden. Dank diesem Entgegenkommen sind wir jetzt in der Lage, die Werthe für die sämmtlichen zwischen dem Benzol und dem Hexan liegenden Glieder feststellen und damit die Richtigkeit des Hydrirungsgesetzes prüfen zu können.

Wir lassen zunächst den experimentellen Theil der Untersuchung folgen.

Alle Verbrennungen wurden in der Berthelot'schen Bombe in Sauerstoff von 25 Atm. Druck ausgeführt. Die Füllung des Calorimeter-Gefässes ist hier, wie bei allen unseren bisher veröffentlichten Bestimmungen, so bemessen, dass der Werth des ganzen Apparates einer Wassermenge von 2500 Grm. gleich ist.

Die Verbrennung leichtflüchtiger Stoffe bietet immer eine gewisse Schwierigkeit. Will man solche in Glaskügelchen abwägen und die Kügelchen nach beendeter Füllung der Bombe zertrümmern, wie wir es früher bei der Verbrennung des Benzols gethan haben, so ist die Dampfwärme der betreffenden Substanz als Correctionswerth in Rechnung zu stellen. Da die Dampfwärme der hier in Betracht kommenden Körper nicht bekannt ist, und von uns auch, wegen Mangel an Material, nicht ermittelt werden konnte, so war von diesem Verfahren Abstand zu nehmen. Mittelst eines kleinen Kunstgriffes, den wir auch früher schon angewandt haben, ist es uns gelungen, jene Schwierigkeit zu überwinden.

Wir bringen die zu verbrennende Substanz in eine kleine aus Platin gefertigte Flasche von etwa 1 Ccm. Inhalt, legen auf den weiten Hals derselben ein gewogenes Collodiumblättchen oder ein Blättchen aus sonstigem Materiale und befestigen dieses durch einen über den senkrecht geformten Hals des Gefässes geschobenen, dicht an denselben schliessenden Ring von Platin. Die Collodiummembran gewährt einen so vollkommen dichten Verschluss, dass eine Wägung bis zum Decimilligramm mit aller Sicherheit ausführbar ist. Die Art der zum Verschlusse zu verwendenden Membran muss der zu untersuchenden Flüssigkeit angemessen sein. Hier hat sich Collodium vollständig bewährt.

Den Wärmewerth des trocknen Collodiums setzen wir mit dem von Berthelot und Petit¹⁾ ermittelten Werthe von 2782 cal. pro Gramm in Rechnung. Eine Controlirung dieser Zahl haben wir nicht vorgenommen, da, bei der geringen Menge der davon verwandten Substanz, eine selbst ziemlich erhebliche Unrichtigkeit des angenommenen Wärmewerthes derselben nur einen kaum nennenswerthen Fehler in unseren Bestimmungen bewirken kann.

¹⁾ Ann. Chim. [6] 18, 109.

450 Stohmann u. Langbein: Hydrirung geschloss. Ringe.

Dihydrobenzol, C_6H_4 . . . 80.

Präparat von von Baeyer, Siedep. 82° — 84° bei 718 Mm. Druck.

Angewandte Substanz:	1.	2.
Dihydrobenzol Grm.	0,5023	0,5729
Collodium "	0,0088	0,0097
Anfangstemperatur $^{\circ}C$.	14,5843	14,6542
Endtemperatur "	16,7293	17,0938
Temperaturdifferenz "	2,1450	2,4446
Temperaturdifferenz \times 2500 cal.	5362,5	6111,5
Correctionen:		
für Collodium 24,5 cal.	27,0
für Eisen zum Zünden 14,6 "	14,6
für gebildete Salpetersäure 7,0 "	5,8
Im Ganzen cal.	46,1	47,4

Verbrennungswärme d. angewandten Substanz "	5316,4	6064,1
Verbrennungswärme von 1 Grm. Dihydrobenzol "	10584,1	10584,9
Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Volum Cal.	846,73	846,79

Der Mittelwerth beider Beobachtungen ist daher:

Verbrennungswärme von 1 Grm. Dihydrobenzol	10584,5 cal.
" " 1 Grm.-Mol. bei const. Volum	846,8 Cal.
" " 1 " " " " Druck	848,0 "
Bildungswärme aus den Elementen ¹⁾	-8,0 "

Die Bildung des Dihydrobenzols aus den Elementen ist daher, ebenso wie die des Benzols, endotherm. Bei jenem beträgt sie für den flüssigen Zustand $-8,5$ Cal. In beiden Fällen kann sie nur unter Aufnahme fremder Energie erfolgen.

Tetrahydrobenzol, C_6H_{10} . . . 82.

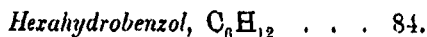
Präparat von von Baeyer, Siedep. 80° — 81° bei 718 Mm. Druck.

Angewandte Substanz:	1.	2.
Tetrahydrobenzol Grm.	0,5415	0,4865
Collodium "	0,0063	0,0080
Anfangstemperatur $^{\circ}C$.	14,9190	14,9080
Endtemperatur "	17,2874	17,0833
Temperaturdifferenz "	2,3684	2,1803
Temperaturdifferenz \times 2500 cal.	5921,0	5325,8

¹⁾ C = 94 Cal., H₂ = 69 Cal.

Correctionen:			
für Collodium	17,5 cal.	22,3
für Eisen zum Zünden	14,6	„	14,6
für gebildete Salpetersäure	8,0	„	6,2
Im Ganzen	cal.	40,1	43,1
Verbrennungswärme d. angewandten			
Substanz	„	5880,9	5282,7
Verbrennungswärme von 1 Grm.			
Tetrahydrobenzol	„	10860,4	10859,6
Molekulare Verbrennungswärme bei			
constantem Volum	Cal.	890,6	890,4
Der Mittelwerth beider Beobachtungen ist daher:			
Verbrennungswärme von 1 Grm. Tetrahydrobenzol			10859,5 cal.
„ „ 1 Grm.-Mol. bei const. Volum			890,5 Cal.
„ „ 1 „ „ „ „ Druck			892,0 „
Bildungswärme aus den Elementen			+17,0 „

Durch den Hinzutritt von 4 Atomen Wasserstoff zum Benzol wird die Bildung exotherm, sie erfolgt unter Energieverlust.



Präparat von von Baeyer. Siedep. 77° — $77,5^{\circ}$ bei 718 Mm. Druck.

Von diesem Präparate standen uns nur etwa 0,4 Grm. zur Verfügung, sodass leider nur eine Verbrennung auszuführen war.

Angewandte Substanz:			
Hexahydrobenzol	Grm.	0,3961	
Collodium	„	0,0118	
Anfangstemperatur	°C.	14,9110	
Endtemperatur	„	16,6898	
Temperaturdifferenz	„	1,7788	
Temperaturdifferenz \times 2500	cal.	4447,0	
Correctionen:			
für Collodium	32,8 cal.		
für Eisen zum Zünden	14,6	„	
für gebildete Salpetersäure	7,0	„	
Im Ganzen			54,4
Verbrennungswärme der angewandten Substanz			
„ von 1 Grm. Hexahydrobenzol			4392,6 cal.
„ von 1 Grm. Hexahydrobenzol			11089,8 „
Molekulare Verbrennungswärme bei const. Volumen			
„ „ „ „ Druck			931,5 Cal.
„ „ „ „ Druck			933,2 „
Bildungswärme aus den Elementen			
			+44,8 „

Unter Hinzunahme der früher für Benzol und für Hexan ermittelten Werthe erhalten wir nach den im Vorstehenden gewonnenen Zahlen folgende Reihe:

C_6H_6	. . .	779,8	Cal.	} 68,2 Cal.
C_6H_8	. . .	848,0	"	
C_6H_{10}	. . .	892,0	"	
C_6H_{12}	. . .	933,2	"	
C_6H_{14}	. . .	991,2	"	

Vom Benzol ausgehend war folgende Reihe berechnet worden:

C_6H_6	. . .	779,8	Cal.
C_6H_8	. . .	848,5	"
C_6H_{10}	. . .	893,8	"
C_6H_{12}	. . .	939,1	"
C_6H_{14}	. . .	993,9	"

Die Uebereinstimmung des Befundes und der Rechnung ist daher derartig, dass sie nach allen Erwartungen kaum grösser sein könnte, und damit ist die allgemeine Gültigkeit des Hydrirungsgesetzes erwiesen.

Die einzige etwas grössere Abweichung kommt beim Hexahydrobenzol vor. Sie beträgt gegen die berechnete Zahl – 5,9 Cal. Leider hat diese Zahl wegen Mangels an Material nicht controlirt werden können, und es muss daher unentschieden bleiben, ob diese Zahl genau richtig, oder ob sie mit einem Beobachtungsfehler behaftet ist, oder ob vielleicht das Material nicht den absoluten Grad chemischer Reinheit besessen hat, welcher für unsere Messungen unbedingt erforderlich ist.

Um den Einfluss der Beobachtungsfehler zu zeigen, mag erwähnt werden, dass in diesem Falle eine Gewichts-differenz von 0,001 Grm. das Endresultat im Betrage von 2,5 Cal. beeinflusst. Andererseits würde ein Wassergehalt von nur 0,5%, welcher sich in jedem Präparate trotz sorgfältiger Trocknung immer leicht finden kann, das Resultat der Verbrennung um 3 Cal. verringert haben.

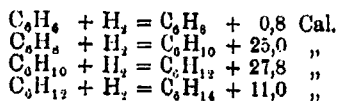
Es mag hier besonders darauf hingewiesen werden, von welchem unheilvollem Einflusse geringe Mengen von fremden Beimengungen bei so feinen Messungen, wie sie unserer Methode eigen sind, sein können. Um uns hiervon frei zu machen, controliren wir bei allen von uns selbst dargestellten Präparaten die Reinheit derselben durch Bestimmung der Verbrennungswärme. Sind wir mit der Reindarstellung der Präparate soweit gekommen, dass Schmelz- und Siedepunkt sie als rein im gewöhnlichen Sinne betrachten lassen, so bestimmen wir den Wärmewerth. Darauf wird das Präparat umkrystallisirt oder von neuem rectificirt, wobei das Uebergehende in mehreren Antheilen aufgefangen wird. Nur dann,

wenn der Wärmewerth dieses von neuem gereinigten Präparates mit dem vorher ermittelten zusammenfällt, und namentlich wenn die bei der Destillation gewonnenen Fractionen gleichen Wärmewerth besitzen, betrachten wir die Reinheit der Substanz für erwiesen und die gefundene Zahl als richtig. Es ist das ein zwar mühsames, aber ein zu einem sicheren Ziele führendes Verfahren.

Sei die kleine, beim Hexahydrobenzol gefundene Abweichung bedingt durch irgend welche Ursache, so ist sie nicht gross genug, um auf das allgemeine Ergebniss irgend welchen Einfluss auszuüben. Das Resultat steht durchaus im Einklange mit unseren früheren Beobachtungen, und auf Grund der thermischen Verhältnisse müssen wir zu dem Schlusse kommen:

Im Benzolkerne können nicht drei gleichwerthige Doppelbindungen vorhanden sein. Die Bindungen sind am festesten im intacten Benzolkerne, am lockersten bei den Di- und Tetrahydroverbindungen und erreichen in den Hexahydroverbindungen wieder einen grossen Grad von Stabilität, der aber dem des ursprünglichen Kernes nicht gleichkommt.

Folgende Gleichungen, welche unter Zugrundelegung der gefundenen Werthe aufgestellt sind, geben hierfür einen Zahlenausdruck:



Zur Umwandlung des Benzols in Dihydrobenzol ist daher fast die Gesamtenergie, welche im Wasserstoffmoleküle aufgespeichert ist, erforderlich. Bei der zweiten Hydrirungsstufe enthält das Anfangssystem einen Ueberschuss an Energie, welcher 25,0 Cal. entspricht. Ebenso ist bei der dritten Hydrirungsstufe im Anfangssysteme ein Ueberschuss an Energie von 27,8 Cal. vorhanden, während in der vierten Hydrirungsstufe, bei welcher die Sprengung des Benzolkernes erfolgt, der Ueberschuss an Energie des Anfangssystemes nur 11,0 Cal. beträgt.

Die Ergebnisse der thermo-chemischen Forschung stehen daher im vollsten Einklange mit den von von Baeyer ausgesprochenen Anschauungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate.

Leipzig, im Juni 1893.

Ueber eine neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine;

von

V. Merz und S. Paschkowezky.

Wie V. Merz und W. Weith¹⁾ vor geraumer Zeit mitgetheilt haben, entsteht beim Erhitzen von Brombenzol mit der Reaktionsmasse aus Kalium und Anilin sowohl secundäres als tertiäres Phenylamin und mit Kaliumdiphenylamin das Triphenylamin. Diese Verbindung bereitete C. Heydrich²⁾ auch aus Brombenzol und Natriumdiphenylamin, und R. Herz³⁾ hat aus letzterem Körper und α -Bromnaphthalin das α -Naphtyldiphenylamin darstellen können.

Es wirft sich die Frage auf: ob aromatische Halogenkohlenwasserstoffe nicht auch in Gegenwart starker unorganischer Basen auf aromatische Amine einzuwirken vermögen und sich vielleicht so secundäre Amine bereiten lassen.

Vorversuche ergaben, dass Brombenzol und Anilin bei ca. 350° nicht ohne Reaction bleiben, resp. liess sich eine zwar nur sehr geringe Menge Diphenylamin darstellen. Krystallblättchen vom Schmelzp. 53° (statt 55°), dem bekannten Geruch und mit der charakteristischen Salpetersäure-Blaureaction.

Mehr Diphenylamin entstand bei derselben Temperatur, als auch Aetznatron angewandt wurde. Auf je 10 Grm. der organischen Ausgangsstoffe und 20 Grm. Aetzbasis (7stündiges Erhitzen) erhalten 1,2 Grm. secundäres Amin. Kochte gleich anderem Diphenylamin.

Auch Phenyl-p-tolylamin liess sich aus einer Brombenzol-p-Toluidinmischung c. p. in merklicher Menge und rein erhalten. Schmelzpunkt wie normal 87°. (Isolirungsverfahren späterer Mittheilung leicht zu entnehmen.)

Doch schmilzt das Aetznatron zusammen und der dann mangelhaft werdende Contact verzögert die Reaction natürlich sehr. Wie zu erwarten, ergaben sich mit nicht einschmelzendem Natronkalk bessere Resultate. Sein Aetzkalkgehalt betrug nahezu 20%.

¹⁾ Ber. 6, 1514.

²⁾ Das. 15, 2156.

³⁾ Das. 23, 2541.

Da die Bildungsweise der gemischten secundären Amine verschiedene Deutungen am wenigsten zulässt, so ist vor allem die Einwirkung von Halogenbenzolen auf p-Toluidin, sowie von Halogentoluolen auf Anilin studirt worden.

Phenyl-p-tolylamin.

a) Brombenzol und p-Toluidin. — Gleiche Theile der beiden Stoffe und das mehrfache Gewicht Natronkalk (scharf getrocknet) wurden auf 350° und höher anhaltend erhitzt.¹⁾ Druck beim Oeffnen des Einschmelzrohrs schwach oder nicht bemerkbar. Reaktionsmasse des innern Rohrs (s. Note) grau, stellenweise bräunlich, in den höchsten Theilen dunkler und krystallinische Substanz zeigend; das äussere Rohr (Mantelrohr) enthielt ziemlich reichlich theils ein Oel, theils einen festen krystallinischen Körper. Der Geruch war nicht leicht definirbar, resp. auf ein Stoffgemisch zu deuten.

Der gesammte Röhreninhalt ist mit rückfliessend kochendem Aether wiederholt, bis zur Erschöpfung extrahirt worden. Erster Auszug etwa weinroth, letzter farblos. Die klare Aetherlösung wurde von unverändertem p-Toluidin durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure befreit, wobei sich einige dunkle Flocken bildeten, mit Wasser gewaschen, abgehoben, filtrirt, durch calcinirte Pottasche (unter Rückflusssieden) getrocknet, wieder filtrirt, dann bei Wasserbadtemperatur abdestillirt. Rückständig ein bräunliches, bald kleinadlig-krystallinisch gestehendes Oel. Dasselbe wurde mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Nach einander gingen über einige Flüssigkeitstropfen, sowie etwas Oel mit Brombenzol-, resp. Geraniengeruch, dann

¹⁾ Benutzt wurden Einschmelzröhren aus angeblich best resistantem Jenaer Glas. Doch explodirten zunächst namentlich beim Erkalten, selbst wenn sich dieses sehr langsam vollzog, die meisten Röhren. Der Natronkalk corrodirt das Glas und beeinträchtigt jedenfalls seine Haltbarkeit. Um solchem vorzubeugen, ist das Reaktionsgemisch zunächst in ein einseitig geschlossenes, dünnwandiges Glasrohr und erst dieses in die Einschmelzröhre gebracht worden. Der Röhrenbruch wurde nun in der That viel weniger häufig.

Die Temperaturangaben sind, da mitunter ziemlich beträchtliche Temperaturschwankungen nicht zu vermeiden waren, nur approximativ zu nehmen.

kam das Hauptdestillat, welches schon im Kühler zu einer schwach gelblichen, ausgesprochen nadlig-krystallinischen Masse erstarrte.

Im Destillationskolben befand sich schliesslich ein nur geringer, dunkelbraunrother, klebriger, später erhärtender Rückstand, dessen Reinigung nicht hat gelingen wollen.

Die destillierte Substanz ist abfiltrirt, völlig lufttrocken oder schwefelsäuretrocken in wasserfreiem Aether gelöst (oder in anderen Fällen noch feucht in warmem Aether aufgenommen, mit calcinirter Pottasche entwässert) und mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt worden. Dieser bewirkte eine voluminöse, weisse Ausscheidung, welche aber stark zusammenschumpfte und hierbei gelblich, dicht, sowie deutlich krystallinisch wurde und dem Boden des Kolbens anhaftete. Die davon getrennte und mit chlorwasserstoffhaltigem Petroläther nachgewaschene Flüssigkeit hinterliess ein geranienartig riechendes Oel, dessen Lösung in Petroläther durch Chlorwasserstoff ähnlich wie oben die ätherische Lösung gefällt wurde. Niederschlagsmenge wenig bedeutend (etwa $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{6}$ des ersten Präcipitats).

Die beiden Niederschläge lieferten beim Erwärmen mit ammoniakalischem Wasser ölige Schmelzen, welche beim Erkalten ausgeprägt nadlig-krystallinisch erstarrten. Doch war das Präparat aus dem zweiten Niederschlag ersichtlich viel weniger rein.

Durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist und dann Petroläther oder nur allein aus Petroläther wurden übereinstimmend lange, feine, weisse und constant bei 87° schmelzende Nadeln erhalten. Dieser Körper siedete bei 726 Mm. Barometerstand von 315° — 316° (corr. um plus 12° — 13°) nach dem unter identischen Umständen bestimmten und andererseits zu 300° angenommenen Siedepunkt des Diphenylamins); er färbte sich mit Salpetersäure in conc. Schwefelsäure grünblau und besass überhaupt alle Eigenschaften des Phenyl-p-tolylamins (Schmelzp. 87° ; Kochp., nach Gräbe, bei 727,5 Mm. Barometerstand 317° — 318°), dessen Vorhandensein auch elementaranalytisch bestätigt wurde.¹⁾

¹⁾ Bei dem oben erwähnten Darstellungsverfahren des Phenyl-p-tolylamins kam auch dessen angenäherte quantitative Bestimmung mit

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N$:	Gefunden:
Kohlenstoff	85,25	85,07 %
Wasserstoff	7,10	7,18 „

Der Verdampfungsrückstand des Filtrats von der zweiten Chlorwasserstofffällung war wieder ölig und noch geranienartig riechend. Er siedete, soweit die kleine Menge erkennen liess, gegen 260° ; seine Schwefelkohlenstofflösung stiess mit Brom reichlich Bromwasserstoff aus und gab beim Eindunsten einen gelblichen, krystallinischen Rückstand, der durch zweimaliges Umlösen aus Aether-Weingeist in farblosen, blättrigen Krystallen vom Schmelzp. $57,5^{\circ}$ erhalten wurde. Das charakteristische Dibromderivat des Diphenyläthers schmilzt völlig rein bei $58,5^{\circ}$. Nach eben erwähnten Beobachtungen (Geraniengeruch, annähernd stimmender Kochpunkt, Verhältnisse des Bromderivats) hatte sich Diphenyläther gebildet. Daneben musste auch wohl Phenol (resp. Natriumphenylat) entstanden und in dem mit Aether extrahirten Natronkalk aus den Einschmelzröhren nachzuweisen sein.

Der Natronkalk löste sich fast rückstandslos in verdünnter Salzsäure. Seine Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. Dieser lieferte einen wenig bedeutenden, übrigens ganz wie Phenol riechenden öligen Destillationsrückstand. Durch verdünnte Lauge ging beinahe Alles in Lösung. Nach dem Zusatz von überschüssiger Säure und dann von Bromwasser fielen weisse, aber beim Trocknen sich röthende Flocken aus. Sie schmolzen ziemlich niedriger als das gewöhnliche Tribromphenol. Doch ihre Reinigung gelang unschwer durch Lösen in Benzol, Ausschütteln mit verdünnter Lauge (Benzol nach wie vor gefärbt), Fällen mit Säure und zweimaliges Umlösen aus verdünntem, warmem Weingeist. Derart ergab sich eine weisse, langnadlig krystallisirte und constant bei 92° schmelzende, d. h. mit dem Tribromphenol völlig übereinstimmende Verbindung.

Die Ausbeute an noch rohem, d. h. nur bis ans Umkrystallisiren (s. oben) gereinigtem und schwefelsäuretrocknem Phenyl-p-tolylamin betrug auf je 7 Grm., resp. auf je 10 Grm.

in Betracht. Andernfalls sind die Fällungen durch Chlorwasserstoff u. s. w. entbehrlich und wird das secundäre Amin nach der Destillation mit Wasserdampf sofort umkrystallisirt und so einfacher rein erhalten.

Brombenzol und p-Toluidin mit 40 Grm. Natronkalk und 8stündigem Erhitzen auf ca. 360°—380°:

2,01 Grm. und 2,87 Grm.¹⁾ oder 24,6% und 24,7% der Theorie.

Beim ersten der Versuche sind auch das noch rohe Diphenyloxyd (soweit möglich) und Phenol quantitativ und zwar zu 0,47 Grm. und 0,19 Grm. (0,65 Grm. Tribromphenol) ermittelt worden.

Ein anderer Versuch mit Stoffmengen wie bei Versuch II lieferte nach 7 stündigem Erhitzen auf 340°—350° nur 1,77 Grm. Phenyl-p-tolylamin. Die Temperatur scheint hier nicht völlig hoch genug gewesen zu sein.

Durch einen noch grösseren Ueberschuss an p-Toluidin und Natronkalk musste, soweit vorauszusehen, noch mehr Brombenzol in Reaction gerathen und also die Ausbeute an Phenyl-p-tolylamin (bezogen auf das Brombenzol) zunehmen.

Ingredientienmengen: 5 Grm. Brombenzol, 15 Grm. p-Toluidin und 40 Grm. Natronkalk. Zeitdauer und Temperatur 8 Stunden und 360°—380°. Inhalt der Versuchsröhren lässt ölige Theile kaum erkennen, sieht sonst ähnlich wie früher aus. Verarbeitung nach gleichem Verfahren. Beobachtungen hierbei in der Hauptsache wenig verschieden. Doch war das Phenyl-p-tolylamin offenbar von vornherein bedeutend reiner. Diphenyläther noch spärlicher entstanden als früher. Brombenzol bei der Wasserdampfdestillation nur in sehr kleiner Menge wahrzunehmen.

Erhalten rohes (nicht umkrystallisirtes) Phenyl-p-tolylamin:

3,1 Grm. (plus 0,13 Grm. Diphenyloxyd) und 3,3 Grm., resp. 53,2% und 56,8% der möglichen Menge.

Beim Erhitzen der oben erwähnten Mischung durch 16 Stunden auf 360°—370° fiel die Reactionsmasse ziemlich dunkel aus und war das daraus abgeschiedene Phenyl-p-tolylamin zunächst sehr wenig rein. Ausbeute an noch rohem Präparat nur 2,1 Grm. — Wegen des grossen Bruchrisicos für die Einschmelzröhren ist der Versuch mit 16stündiger Operationsdauer nicht, wie an und für sich sehr zu wünschen, wiederholt worden.

¹⁾ Die quantitativen Ergebnisse hier und anderorts sind von Herrn Dr. Paschkowezky ermittelt worden.

b) Chlorbenzol und Anilin wirken, was bei der chemischen Indiffrenz ersteren Körpers vorauszusetzen war, nur sehr schwierig auf einander ein.

3,5 Grm. Chlorbenzol (nahezu äquivalent 5 Grm. Brombenzol) sammt 15 Grm. p-Toluidin und 40 Grm. Natronkalk wurden 8 Stunden lang auf ca. 390° erhitzt. Aussehen der Reaktionsmasse und ihre Verarbeitung ungefähr wie bei correspondirendem p-Toluidin-Brombenzolversuch. Bei der Dampfdestillation gingen über einige dem Chlorbenzol gleich riechende Flüssigkeitstropfen und etwas Diphenyloxyd, dann folgte wenig gefärbtes und relativ reines Phenyl-p-tolylamin.

Noch rohes (nicht umkrystallisirtes) secundäres Amin erhalten:

0,605 Grm. und bei einem zweiten Versuch 0,978 Grm. oder 10,6% und 17,2% der theoretischen Menge. Nebenbei bekommen: 0,113 Grm. und 0,168 Grm. Diphenyloxyd.

c) Jodbenzol und p-Toluidin. — Wie ein Vorversuch annehmen lässt, bilden sich aus diesen Stoffen mit Natronkalk oberhalb 340° auch reichlich unerquickliche Nebenprodukte.

Die Jodverbindung, organische Base und Natronkalk wurden bei 3 Versuchen im Betrage jeweilen von 5, 8 (versehenshalber statt ca. 12,5 Grm. genommen) und 40 Grm. 8 Stunden lang auf 310° — 330° erhitzt. Verarbeitung der Reaktionsmasse in der Hauptsache wie bisher. Der erste Versuch ergab von vornherein reineres und reichlich mehr Phenyl-p-tolylamin als die spätern Versuche, ohne dass die Umstände in jenem Fall, soweit zu ersehen, bemerkenswerth andere gewesen wären. (Weitere Versuche sind selbstverständlich wünschenswerth.)

Ausbeuten an Phenyl-p-tolylamin:

1,95 Grm., 0,857 Grm., 0,898 Grm. gleich 42,4 %, 19,1 % und 20,0 % der Theorie.

Wie aus Brombenzol und p-Toluidin musste sich das Phenyl-p-tolylamin auch mit

d) p-Bromtoluol und Anilin darstellen lassen. Jeweilen 5 Grm. und 15 Grm. dieser Stoffe wurden mit 40 Grm. Natronkalk 8 Stunden lang auf ca. 390° erhitzt. Das innere Versuchsrohr enthielt eine hellgraue, hier und da bräunliche,

in den höheren Theilen dunkle Reactionsmasse, das Mantelrohr reichlich ein röthliches Oel. Aetherextraction und Wasserdampfdestillation wie üblich. Diese brachte zuerst bleibend ölige Theile mit Bromtoluolgeruch, dann reichlich eine bald krystallinisch erstarrende Substanz. Das Destillat wurde in Aether gelöst und durch trocknen Chlorwasserstoff gefällt. Niederschlag hier nicht krystallinisch, sondern harz- bis glasartig. Lieferte bei der Zersetzung mit Ammoniak ein wenig gefärbtes, in der Kälte festes aber von ölicher Einmischung nicht ganz freies Präparat. Daher dieses durch Wiederaufnahme in Aether, neue Fällung mit Chlorwasserstoff u. s. w. gereinigt wurde. — Durch geeignete Verarbeitung der Mutterlaugen von den verschiedenen Niederschlägen (Verjagung des Aethers, dann Behandlung mit Ammoniak, Lösung in Petroläther, Fällung durch Chlorwasserstoff und zwar unter Wiederholung) liess sich noch eine kleine Partie mehr des gleichen Körpers erhalten.

Dieser Körper krystallisirte aus warmem Petroläther in langen, seideglänzenden Nadeln mit dem Schmelzpunkt (87°) und überhaupt allen Eigenschaften des Phenyl-p-tolylamins.

Elementaranalyse: Gefunden 85,17% und 7,12% Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet für genannte Verbindung, siehe a. a. O.

Ausbeuten auf schon erwähnte Körperquanta:

1,5+ Grm. und 1,40 Grm. (nicht unkrystallisirtes) secundäres Amin oder 28,8% und 26,2% der theoretischen Menge.

e) p-Jodtoluol und Anilin. — Angewandt: 5 Grm. des ersten, 8 Grm. des zweiten Körpers, 40 Grm. Natronkalk. Operationsdauer und Temperatur: 8 Stunden und 310° — 320° . Reactionsmasse wie üblich verarbeitet. Die Beobachtungen bewegen sich im allgemeinen Rahmen. Das Phenyl-p-tolylamin war übrigens von vornherein reiner als bei den Anilin-Bromtoluolversuchen und ist es, nach der wie immer vorangegangenen Wasserdampfdestillation, aus seiner Lösung in Aether durch Chlorwasserstoff sofort krystallinisch gefällt worden.

Ausbeuteergebniss: 1,424 Grm. Phenyl-p-tolylamin = 33,9% der möglichen Menge.

Phenyl-o-tolylamin.

Ingredientien: Brombenzol, o-Toluidin und Natronkalk; ihr Verhältniss 1:3:8 Theile. Operationsdauer und Temperatur: 8 Stunden und ca. 390°.

Druck nach dem Erkalten null. Reactionsmasse ähnlich aussehend wie beim Anilin-p-Bromtoluolversuch. Mantelrohr enthielt ziemlich reichlich gelblichbräunliches Oel. Verarbeitung im Wesentlichen gleich. Der mit verdünnter Salzsäure behandelte, resp. orthotoluidinfreie Aetherauszug hinterliess ein bräunliches, bleibend öliges Liquidum. Dasselbe verflüchtigte sich mit überhitztem Wasserdampf bis auf einen geringen, unerquicklichen Rückstand; zuerst ging etwas wie Brombenzol riechende Flüssigkeit über, dann folgte langsamer ein hellgelbes, nicht erstarrendes Oel. Das Destillat ist mit Aether aufgenommen und dieser durch calcinirte Pottasche völlig entwässert worden. Daraufhin eingeleiteter trockner Chlorwasserstoff verursachte eine gelbliche, deutlich krystallinische und auch hier an den Kolbenwandungen haftende Ausscheidung, welche gesondert und mit chlorwasserstoffhaltigem Petroläther gewaschen wurde. Sie ging durch verdünntes Ammoniak in ein Oel über, das auch nach erneuter Lösung in Aether, Fällung mit Chlorwasserstoff u. s. w. nicht erstarren wollte. Dagegen soll das hier zu gewärtigende Phenyl-o-tolylamin bei gewöhnlicher Temperatur fest sein und erst bei 41° schmelzen.

Das Oel destillirte innerhalb eines geringen Intervalls, ganz überwiegend von 290°—293°.¹⁾ Bezogen auf den Kochpunkt des Diphenylamins zu 300° (Barometerstand 727,5°), welches im gleichen Apparate bei 288°—289° siedete, folgt der Kochpunkt 301,5°—304,5°, während das Phenyl-o-tolylamin bei 305° (Barometerstand 727,5°) sieden soll. Salpeter-

¹⁾ Derartiges Präparat erstarrte in einer Mischung von Aether und festem Kohlendioxyd direct nur glasartig, aber nach Zusatz von etwas Weingeist deutlich krystallinisch, schmolz jedoch ausserhalb der Kältemischung bald. — Wohl sicher war nahezu reines, durch eine geringe Einmischung im Schmelzpunkt verändertes Phenyl-p-tolylamin erhalten worden. Ein Apparat zur Filtration und Abpressen bei niedriger Temperatur stand nicht gerade zur Verfügung. Die völlige Reinigung wird übrigens auch bei Winterkälte möglich sein.

säure bewirkte, wie mit diesem Körper, eine intensive Violett-blaufärbung.

In der That stimmte auch die Elementaranalyse auf ein Phenyltolylamin.

Gefunden: Kohlenstoff 85,37 %, Wasserstoff 7,21 %; berechnet: 85,25 % und 7,10 %.

Die ätherischen Mutterlaugen der Chlorwasserstoffniederschläge sammt dem Waschpetroläther hinterliessen auf dem Wasserbad ein Gemenge aus dickem Oel und etwas krystallinischer Substanz. Dieses ist mit Ammoniak und nach der Aufnahme in Petroläther mit Chlorwasserstoff behandelt worden. Neuerdings bildete sich ein krystallinischer, doch nur spärlicher Niederschlag und aus ihm durch Ammoniak ein Körper mit den Eigenschaften oben erwähnter basischer Verbindung.

Der vom Präcipitate getrennte Petroläther lieferte einen öligen, geranienartig riechenden Rückstand, resp. in der Hauptsache Diphenyloxyd.

Ausbeute an rohem (aus den Chlorwasserstoffniederschlägen freigemachtem) Phenyl-o-tolylamin auf a) je 5, sowie b) je 10 Grm. Brombenzol (jeweilen in 2 Röhren) und sonst den Eingang erwähnten Versuchs Umständen:

a) 1,895 Grm. und 1,937 Grm. (plus 0,192 Grm. Diphenyloxyd),
b) 2,51 Grm. und 2,564 Grm. (plus 0,33 Grm. Diphenyloxyd, das sind 32,5 % und 33,2 %, ferner 21,5 % und 22,0 % der möglichen Mengen.

Ursache der erheblichen Ausbeuteverschiedenheit ist nicht ersichtlich geworden.

Diphenylamin.

Ingredientien: Brombenzol, überschüssiges Anilin und Natronkalk. Versuchsdauer und Temperatur: 8 Stunden und 360°—380°.

Reactionsmasse (abgesehen von Natronkalktheilen) ein röthlichbraunes Oel. Ihr mit Säure behandelter (anilinfreier) Aetherauszug hinterliess auf dem Wasserbade einen öligen, allmählich blättrig-krystallinisch gestehenden Körper. Dieser Rückstand ist, wie üblich, mit überhitztem Wasserdampf destillirt, in Petroläther gelöst, durch Chlorwasserstoff gefällt, aus dem (mit chlorwasserstoffhaltigem Petroläther) abgewaschenen Niederschlag durch Ammoniak frei gemacht und

destillirt worden. Kochpunkt 295° . Genau ebenso siedete im gleichen Apparat käufliches, reines Diphenylamin. Durch Umlösen aus warmem Petroläther wurden blättrige Krystalle vom constanten Schmelzp. 55° erhalten, welche demgemäss und nach dem vorerwähnten Kochpunkt, zudem gemäss ihrem charakteristischen Geruch und der intensiven Salpetersäure-Blaufärbung Diphenylamin waren.

Der vom Chlorwasserstoffniederschlag getrennte Petroläther (s. oben) gab als Abdampfungsrückstand rohes Diphenyl-oxyl.

Auch fand sich in dem mit Aether extrahirten Natronkalk etwas Phenol, resp. Natriumphenylat. Nachweisungsverfahren wie früher bei Besprechung des Phenyl-p-tolylamins mitgetheilt.

Auf a) 7 Grm., sowie 10 Grm. Brombenzol und dieselben Mengen Anilin, dann auf b) 5 Grm. und 15 Grm. dieser Körper mit überall 40 Grm. Natronkalk erhalten:

a) 2,3 Grm. und 2,58 Grm., b) 3,03 Grm. und 2,8 Grm. noch rohes (nicht umkrystallisirtes) Diphenylamin oder 30,5%, 24,0%, dann 56,3% und 52,0% der theoretischen Ausbeute.

Hier sei gelegentlich erwähnt, dass der sichere Nachweis der Bildung von Triphenylamin aus Diphenylamin und Brombenzol beim Erhitzen mit Natronkalk nicht hat gelingen wollen. Das tertiäre Amin scheint, wenn überhaupt, nur sehr schwer zu entstehen. Jedenfalls aber sind weitere Versuche durchaus erforderlich.

Di-p-tolylamin.

Angewandt: p-Bromtoluol, p-Toluidin und Natronkalk, je 1,3 und 8 Theile. Mischung erhitzt: 8 Stunden lang auf ca. 390° .

Reactionsmasse (abgesehen von unorganischer Substanz) in der Hauptsache gelblich, blättrig-krystallinisch. Wurde wie gewöhnlich verarbeitet. Der Rückstand des (von überschüssigem p-Toluidin befreiten) Aetherauszugs erstarrte allmählich zum grössten Theil. Mit überhitztem Wasserdampf gingen zunächst ölig bleibende Theile über, dann stark überwiegend ein fest werdender Körper. Chlorwasserstoff erzeugte in der entwässerten ätherischen Lösung des Destillats einen

ansehnlichen, zähen Niederschlag von glasartigem Aussehen. Die Verarbeitung der ätherischen Mutterlauge, sowie des chlorwasserstoffhaltigen Waschpetroläthers (Verfahren wie bei der Darstellung anderer secundärer Amine) brachte einen zweiten geringen, dunklern, sonst ähnlich beschaffenen Chlorwasserstoffniederschlag. Mit verdünntem, warmem Ammoniak bildeten beide Präcipitate ein Oel, das in der Kälte zu einer grauweissen Masse noch von fettigem Anfühlen erstarrte. Die vereinigten Präparate wurden unter Erwärmen in Petroläther gelöst und nochmals mit Chlorwasserstoff behandelt. Niederschlag nunmehr dicht und körnig-krystallinisch. Die (mit Ammoniak) daraus frei gemachte, in der Wärme ölige Base erstarrte verhältnissmässig rasch und krystallisirte aus verdünntem, warmem Weingeist in kleinen, weissen Nadeln, welche nach wiederholtem Umlösen bei 75° — 76° schmolzen. Mit Salpetersäure färbten sie sich gelb.

Ihr Analyse stimmte auf das erwartete Di-p-tolylamin, $C_{14}H_{16}N$.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	85,27	85,45 %
Wasserstoff	7,61	7,51 %

Die eingeengte Mutterlauge der ersten nadligen Krystallisation schied reichlich Oel aus, welches destillirt wurde. Bei 180° — 185° gingen ein paar Tropfen über, eine kleine Partie der Substanz folgte von 310° — 313° und die ganz überwiegende Hauptmenge destillirte von 314° — 315° ; Barometerst. 725 Mm. Das Destillat erstarrte schliesslich beinahe vollständig und krystallinisch. Da Diphenylamin unter identischen Umständen bei 288° — 289° statt 300° (Barometerst. 727,5 Mm.) siedete, so ergiebt sich der annähernd corr. Kochpunkt $325,5^{\circ}$ — $326,5^{\circ}$, während das Di-p-tolylamin bei $328,5^{\circ}$ (Barometerst. 727,5 Mm.) sieden soll.

Nach dem Kochpunkt und anderen Eigenschaften muss eben erwähntes Präparat bis auf eine geringe Einmischung, welche den Schmelzpunkt stark herunterdrückte, reines Di-p-tolylamin gewesen sein.

Noch rohes, resp. nur durch zweimalige Fällung mit Chlorwasserstoff gereinigtes Di-p-tolylamin von einer andern Darstellung destillirte gleichfalls nahezu gänzlich von 326° — $327,5^{\circ}$ (corr.).

Die Ausbeute an solchem secundären Amin betrug für 10 Grm. und 5 Grm. p-Bromtoluol und die bereits erwähnten Stoff- und Versuchsverhältnisse:

4,438 Grm. und 2,564 Grm. = 38,5% und 44,5% der theoretisch möglichen Menge.

Zwei frühere Versuche hatten erheblich geringere Ausbeuteerträge geliefert — vermuthlich, weil nicht ganz ebenso hoch erhitzt worden war.

Beiläufig sei der Bildung von
Anilin

aus Brombenzol und Ammoniak gedacht.

Versuchsausführung analog wie bisher. In das innere Glasrohr kam Ammoniumcarbonat (2 Grm.) oder Chlorcalcium-Ammoniak (5 Grm. 20procent. Verbindung), dann die Mischung von Brombenzol mit überschüssigem Natronkalk (5 Grm. und 40 Grm.). Operationsdauer und Temperatur 8 Stunden und 360°—370°. Beim Oeffnen des Mantelrohrs entwich Ammoniak. Die Reaktionsmasse ist mit Aether erschöpft, letzterer mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, der saure Auszug alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt worden. Destillationsrückstand des Aethers eine ziemlich geringe Menge Oel vom Geruch und allen Eigenschaften des Anilins. (Charakteristische Chlorkalkreaction.) Das mit Essigsäureanhydrid daraus dargestellte und aus warmem Wasser wiederholt umgelöste Derivat bildete farblose, glänzende Blätter, welche als reines Acetanilid bei 113°—114° schmolzen.

In dem mit Säure extrahirten Aetherauszug hat sich durch Lösen des Verdampfungsrückstandes in Petroläther, Fällen mit Chlorwasserstoff u. s. w. allerdings kaum mehr denn in Spuren Diphenylamin nachweisen lassen.

Bei Anwendung von p-Bromtoluol für Brombenzol und sonst demselben Verfahren wurde in gleichfalls spärlicher Ausbeute p-Toluidin erhalten. Nachweis durch die charakteristischen Eigenschaften. Schmelzpunkt des farblosen, langnadligen Acetylderivats 147° — übereinstimmend mit demjenigen des p-Acetylulids.

Muthmasslich (nicht zweifellos constatirt) war spurenweise auch Di-p-tolylamin entstanden.

Wie vorstehende Mittheilungen ersehen lassen, bilden sich aus monohalogenirten aromatischen Kohlenwasserstoffen und überschüssigen primären aromatischen Aminen bei geeignetem Erhitzen mit Natronkalk zum Theil in beträchtlicher Menge secundäre Amine.

Dieses Verfahren dürfte für die Darstellung, namentlich gemischter, secundärer Amine, wie z. B. des Phenyl-p-tolylamins, mit Vortheil zu benutzen sein. Sind solche Amine nicht allzu schwer flüchtig, so werden sie sich aus der Reactionsmasse der organischen Stoffe mit Natronkalk am einfachsten durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf abscheiden lassen — und das weiter zu befolgende Verfahren ist leicht zu übersehen.

Die mitgetheilten Versuche selbst bedürfen offenbar mancher Ergänzungen und Vervollständigungen (zu denen jedoch leider, wegen Abreise des Hrn. Dr. Paschkowezky, keine Zeit mehr war). Daran im Anschluss erscheinen weitere Versuche als wünschenswerth, so insbesondere Experimente auch mit mehrfach halogenirten aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit mehrsaurigen Basen, sowie zudem mit den Halogenderivaten noch anderer aromatischer Körper als nur allein der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Gleichfalls bleibt noch übrig, zu ermitteln, ob es (rückichtlich der Ausbeuten an secundären Aminen) keinen Vortheil hätte, an Stelle des Natronkalks Kalikalk oder Natriumalkylate anzuwenden oder eventuell Lösungen der Aetzkalkalien in geeigneten, insbesondere hoch siedenden Flüssigkeiten, wobei u. a. auch der Amylalkohol und das Glycerin¹⁾ Beachtung zu verdienen scheinen.

Zürich, Universitätslaboratorium,
Sommersemester 1893.

¹⁾ Siehe: A. Weber und N. Wolff, Ber. 18, 335: Umwandlung von Perchlorbenzol durch Glycerin-Aetzkalklösung in Perchlorphenol.

Weiter sind zu beachten die Abhandlungen von Balbiano, Jahresber. 1881, 390 und von F. Blau, Monatsh. f. Chem. 1886, 621 bezüglich der Ueberführung halogenirter aromatischer Kohlenwasserstoffe in Oxyverbindungen.

Ueber die Synthesen unter dem Einfluss von Zinkchlorid;

von

J. Kondakoff.

Vor zwei Jahren erhielt ich unerwarteter Weise Verbindungen des Zinkchlorids mit Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe.¹⁾ Bald darauf gelang es zu zeigen, dass unter dem Einfluss von Zinkchlorid sich in der Reihe aliphatischer Verbindungen Synthesen²⁾ vollziehen, die durchaus analog sind den Synthesen, welche Aluminiumchlorid in der aromatischen Reihe bewirken.

Es sei gestattet, in einer kurzen Literaturübersicht zu zeigen, in welcher Hinsicht die Wirkungen der Haloidsalze des Zinks und Aluminiums identisch sind, und in welcher sie sich charakteristisch unterscheiden.

Die Salze des Aluminiums werden, wie bekannt, fast ausschliesslich zu Synthesen aromatischer Verbindungen verwandt. Zinkchlorid dagegen erweist sich besonders geeignet zu Synthesen der aliphatischen Verbindungen, zu welchem Zwecke sich, wie wir aus den Untersuchungen von Gustavson³⁾ wissen, die Haloidsalze des Aluminiums fast vollkommen ungeeignet erweisen. Ferner können wir aus ebendenselben Untersuchungen Gustavson's noch zwei Schlüsse in Bezug auf die uns interessirende Frage ziehen. Nämlich erstens, dass die Haloidsalze des Aluminiums mit den aliphatischen Verbindungen Doppelverbindungen bilden, und zweitens, dass auch in dieser Reihe unter dem Einfluss jener Salze Synthesen, wenn auch nur vereinzelte, möglich sind. Letztere Möglichkeit bestätigte einerseits Gustavson⁴⁾ selbst durch die Synthese von Aethylbromid aus Aethylen und Bromwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid und andererseits bald nach ihm Combes⁵⁾, der aus Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid Acetylaceton erhielt.

¹⁾ Comptes rendus de la Société des naturalistes à l'Université de Varsovie 1891.

²⁾ Bull. 1893, 576; Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 24, 309.

³⁾ Dissertation zur Erlangung der Doctorwürde. ⁴⁾ Das.

⁵⁾ Combes, Ann. Chim. Phys. [6] 12, 199.

Beschäftigen wir uns jetzt eingehender mit der Wirkung des Zinkchlorides, und vergleichen wir dieselbe mit der Wirkung der Haloidsalze des Aluminiums, uns stützend auf die Angaben früherer Forscher.

Zinkchlorid wird schon längst zu Synthesen oder zum Erregen gewisser Reactionen oder schliesslich als Wasser entziehendes Mittel verwandt. Unter Erregern chemischer Veränderungen verstehe ich solche Stoffe, die verschiedene chemische Veränderungen hervorrufen, indem sie hierbei mit den an der Reaction theilnehmenden Substanzen in Verbindung treten. Zur Zahl solcher „agents modificateurs“, wie sie Berthelot nennt¹⁾, gehören z. B. Fluorbor, die Haloidsalze des Aluminiums, die Merkurisalze, Zinkchlorid, Kupferchlorür und viele andere einfache wie auch zusammengesetzte Stoffe. Gemäss den gut untersuchten Fällen solcher Reactionen wird die Wirkung solcher Contactsubstanzen auf ihre Fähigkeit, mit den an der Reaction theilnehmenden Stoffen Doppelverbindungen verschiedener Stabilität mit erhöhter Reactionsfähigkeit einzugehen, zurückgeführt. Doppelverbindungen des Zinkchlorids mit aromatischen Verbindungen sind noch nicht bekannt; aber seitdem solche für die aliphatische Reihe bekannt geworden sind, hat man begründete Veranlassung, dieselben auch in jenem Falle zu erwarten.

Die Contactwirkung des Zinkchlorids kann zweierlei Art sein, entweder aufbauend oder abbauend. Die Synthesen aromatischer Ketonensäuren, von Amidoketonen und Oxyssäuren²⁾ in Gegenwart von Zinkchlorid sind Beispiele der synthetischen Wirkung. Unter Einfluss eben dieser Wirkung scheinen auch die allbekanntesten Synthesen Zincke's³⁾ sich zu vollziehen.

Ausser dem synthetischen Einfluss ist nach den Versuchen Ulsch's⁴⁾ über den Zerfall des Chlorkohlensäureäthers dem Chlorzink noch ein zersetzender eigenthümlich.

Viel häufiger benutzt man das Zinkchlorid als Wasser entziehendes Mittel. Die hierher gehörigen Fälle lassen sich in zwei Gruppen unterbringen. Zur ersten gehören jene Fälle,

¹⁾ Berthelot, *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chim.* org. 278.

²⁾ Ber. 9, 1918; 10, 1968; 11, 2268; 13, 1012; 14, 648.

³⁾ Ann. Chem. 159, 347; 161, 93.

⁴⁾ Das. 226, 261.

in denen die Wasserabspaltung an einem Molekül der Verbindung vor sich geht; z. B. die bekannte Methode der Darstellung von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe aus den Alkoholen der Grenzkohlenwasserstoffe. Zu der zweiten Gruppe gehören diejenigen Fälle, in denen die Wasserabspaltung an mehreren Molekülen stattfindet; solche Reactionen werden vorzugsweise zur Synthese aromatischer Verbindungen angewandt.

Aber in beiden Fällen, besonders im ersteren, übt das wasserabspaltende Zinkchlorid noch eine Wirkung auf die Reactionsprodukte aus, indem es als Contactsubstanz secundäre Reactionen hervorruft. In einer früheren Mittheilung¹⁾ discutirte ich diese Reactionen und gab einen Versuch zu ihrer Erklärung. Damals diente als Ausgangspunkt eine kritische Würdigung der Arbeiten Würtz's²⁾ und Anderer über die Entwässerung der aliphatischen Alkohole mit Hülfe von Zinkchlorid. Durch eine Zusammenstellung der Resultate Würtz'scher Arbeiten mit den Synthesen Friedel's und Crafts' lenkte ich die Aufmerksamkeit auf die frappante Analogie beider Reactionen. Alle früher aufgezählten Contacteigenschaften des Zinkchlorids wurden allergrösstentheils auch bei den Haloidsalzen des Aluminiums beobachtet.

Die Untersuchungen von Friedel und Crafts³⁾, Gustavson⁴⁾, Wilm und Wischin⁵⁾ und besonders die von Jakobsen⁶⁾, Anschütz und Immendorf⁷⁾ bieten mehr als genügende Bestätigungen. Dank der häufigen Verwendung der Aluminiumsalze bei Synthesen ist ihre Contactwirkung ausgezeichnet studirt, sowie der Gang der Reaction, die in einer Bereicherung gewisser Atome auf Kosten anderer durch Seitenketten besteht, mit grosser Vollständigkeit verfolgt worden. Bekannt sind sowohl die aus einem aromatischen Substanzmolekül in andere wandernden Atomcomplexe, sowie die bei der Auswanderung dieser verbleibenden Reste.

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 24, 114.

²⁾ Compt. rend. 56, 57, 84.

³⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 24, 116.

⁴⁾ Ber. 15, 1451. Ref.

⁵⁾ Dissertation.

⁶⁾ Ann. Chem. 147, 150.

⁷⁾ Ber. 18, 338.

⁸⁾ Das. 17, 2816; 18, 637.

In dieser Beziehung bemerkt man beim Zinkchlorid eine auffallende Lücke. Aber dessen ungeachtet bleibt die Thatsache, dass Seitenketten sowohl von den Derivaten aromatischer als auch aliphatischer Verbindungen unter Einfluss des Zinkchlorids abgespalten werden, ausser Zweifel. (Würtz¹⁾, Fittig.²⁾)

Ausser jenen Fällen werden sowohl beim Zinkchlorid als auch bei den Aluminiumsalzen noch solche Fälle bemerkt, die man anomale nennen kann. Bekannt ist z. B., dass bei der Entwässerung des Camphers mit Hülfe von Zinkchlorid unter anderen Produkten auch Dimethyläthylbenzole erhalten werden.

Ein anderer Fall: die Bildung von Butyläthylbenzol aus Toluol und Isobutylchlorid unter Einfluss von Aluminiumchlorid.³⁾ Zu dieser Kategorie von Thatsachen gehört die Bildung von Butyltoluol aus Dibutylchlorid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.⁴⁾ Fälle solcher anomalen Wirkung von Aluminiumchlorid und Zinkchlorid weisen, wie mir scheint, auf die Möglichkeit der Abspaltung nicht nur ganzer Seitenketten, sondern auch ihrer Theile hin. Wenn die Wirkung des Zinkchlorids auf Campher sich aus unbekanntem Ursachen auf die Isopropylgruppe richtet, so kann von letzterer ein Methyl sich abtrennen und mit dem Benzolkern bleibt der Rest „Aethyl“ verbunden. Das in dieser Weise entstandene Aethyltoluol kann sich mit noch einer Methylgruppe bereichern und in Dimethyläthylbenzol übergehen. Genau in derselben Weise kann man die von Baur beobachtete Thatsache erklären; im Butyltoluol nämlich kann von der tertiären Butylgruppe zuerst ein Methyl sich abspalten und Isopropyltoluol geben, welches dann sich wie im ersten Beispiele in Aethyltoluol verwandelt.

Ausgehend von jener Vorstellung kann man die Bildung von Butyltoluol aus Isodibutylchlorid und Toluol unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid folgendermassen erklären. Man muss annehmen, dass sich zuerst Octyltoluol bildet, von welchem, wie in den oben angeführten Fällen, sich vom Octyl eine tertiäre Butylgruppe löst, indem der Octylrest ebenfalls eine

¹⁾ Compt. rend. 56, 1156, 1246; 57, 392; 86, 488.

²⁾ Ann. Chem. 145, 129.

³⁾ Armstrong u. Müller, Ber. 16, 2255.

⁴⁾ Baur, das. 24, 2342.

tertiäre Butylgruppe bildet. Ganz anders erklärt diese Thatsache Nölting.¹⁾

In enger Beziehung mit der Frage der Abspaltung von Seitenketten aromatischer Verbindungen, sowohl unter dem Einfluss von Zinkchlorid als auch von Aluminiumchlorid, befindet sich die nicht weniger interessante, nämlich: lagern sich die abgespaltenen Radicale ihrerseits um? Mit grosser Wahrscheinlichkeit geht eine solche Umlagerung bei den Synthesen mit Hilfe von Aluminiumsalzen vor sich; so ist durch die Untersuchungen von Gustavson²⁾, Kékulé und Schrötter³⁾, Schramm⁴⁾, Baur⁵⁾ und Anderen bekannt, dass verschiedene Chlorhydrine unter Einfluss jener Salze in den Benzolring treten, nachdem sie sich vordem umgelagert haben.

Es ist noch zu entscheiden, ob etwas ähnliches sich unter Einfluss von Zinkchlorid vollzieht, mit anderen Worten, ob sich die Radicale der Seitenketten aromatischer Verbindungen wie freie Haloidhydrine umlagern.

Zum Schlusse dieser Uebersicht muss ich noch bei der Eigenschaft des Zink- und Aluminiumchlorids, Reductionen der reagirenden Stoffe zu veranlassen, verweilen. Freier Wasserstoff wurde weder von Wurtz⁶⁾ noch von Gustavson⁷⁾ gefunden. Die Frage, in welcher Weise und auf Rechnung welchen Stoffes diese Reduction vor sich geht, wurde schon früher von mir erörtert.⁸⁾

Die besprochenen Eigenschaften der Zink- und Aluminiumsalze, die im Allgemeinen so viele Analogien aufweisen, unterscheiden sich in ihren Beziehungen zu den aliphatischen Verbindungen wesentlich. Während die Haloidsalze des Aluminiums in dieser Reihe Verbindungen der Zusammensetzung $AlX_3C_4H_9$ ⁹⁾ geben, gleichgültig ob man vom Aethylen, Haloidhydrinen oder Grenzkohlenwasserstoffen ausgeht, giebt Zinkchlorid mit Olefinen, zum wenigstens mit gewissen derselben, bestimmte

¹⁾ Chemiker Zeitung 1893, Nr. 11.

²⁾ Ber. 11, 1251. ³⁾ Das. 12, 2280. ⁴⁾ Das. 21, 752 Ref.

⁵⁾ Das. 24, 2842.

⁶⁾ Comp. rend. 56, 57, 86.

⁷⁾ Dissertation S. 75.

⁸⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 24, 114.

⁹⁾ Dissertation S. 44.

Verbindungen, ohne so complicirte Umwandlungen zu veranlassen, wie sie so häufig bei der Wirkung der Aluminiumsalze beobachtet werden.

I. Ueber die Verbindungen des Zinkchlorids mit Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe.

Eltekoff¹⁾ legte die Gründe für die Entstehung von 4 an Stelle von 2 zu erwartenden Amylenen bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf Gährungsamylalkohol dar. Gemäss seiner Ansicht wandeln sich im Entstehungsmomente das unsymmetrische Methyläthyläthylen und das Isopropyläthylen, beides normale Produkte der Reaction, in zwei andere Aethylene um, nämlich in das symmetrische Methyläthyläthylen und das Trimethyläthylen. Diese Erklärung ist noch nicht geprüft worden. Um dieselbe weiter zu prüfen, braucht man nur das Amylen aus Gährungsamyljodid unter verschiedenen Bedingungen dem Einfluss von Zinkchlorid zu unterwerfen.

Solche Versuche habe ich angestellt. Die ersten wurden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde „gemischtes Amylen“ vom Siedep. 25°—29° mit geschmolzenem und gepulvertem Zinkchlorid in eine Röhre eingeschlossen. Das zu meinen Versuchen dienende Salz stammte von Kahlbaum und enthielt nach einer Analyse 45,5% Zn und 50,2% Cl. Die Formel verlangt 47,7% Zn und 52,2% Cl. Zu einem Theil der Versuche wurde frisch über Natrium destillirtes Amylen, zu einem anderen über Wasser gestandenes genommen. Durch letztere Abänderung des Versuchs wurde eine Annäherung an die Bedingungen bei der Darstellung von Olefinen mit Hülfe von Zinkchlorid beabsichtigt. Nach einiger Zeit (ungefähr 2 Wochen) bildete sich in der zweiten Reihe von Röhren eine grosse Menge feiner, durchsichtiger, nadeliger Krystalle, die zuweilen die Grösse von 1 Cm. erreichten. In den Röhren mit dem über Natrium destillirten Amylen begann die Bildung der Krystalle bedeutend später, auch waren sie bedeutend kleiner. Obwohl im Laufe eines Jahres die Ausscheidung von Krystallen aufhörte, so verringerte sich doch das Volumen des Amylens auch nach Ablauf desselben beständig.

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 9, 386.

Nach Ablauf eines Jahres wurden die Röhren geöffnet und ihr Inhalt in eiskaltes Wasser gegossen. Die leichte, über Wasser schwimmende Schicht wurde entfernt, gut gewaschen, getrocknet und destillirt. Das Sieden begann bei 21° und endigte bei 156° . Nach weiterem Destilliren wurden zwei bei 20° — 21° und 154° — 156° siedende Fractionen erhalten. Die erste Fraction löste sich beim Schütteln mit Schwefelsäure nach dem Recept von Wischnegradsky¹⁾ nur theilweise auf. Der restirende Kohlenwasserstoff bestand aus reinem Isopropyläthylen vom Siedep. $18,5^{\circ}$ — $19,5^{\circ}$. Die zweite Fraction war, nach dem Siedepunkt und allen andern Eigenschaften nach zu urtheilen, reines Diamylen. Die Waschwässer rochen deutlich nach tertiärem Amylalkohol und es gelang, aus ihnen durch Destillation und Aussalzen des Destillates den Alkohol zu gewinnen; getrocknet ergab er einen Siedep. von 102° — $102,5^{\circ}$, der Schmelzp. lag bei -12° .

Die Bildung dieses Alkohols schien mir zuerst sehr merkwürdig. Da vorausgesetzt werden musste, dass der tertiäre Amylalkohol sich durch Wirkung des Wassers auf die krystallisirten Doppelverbindungen mit Zinkchlorid bildet, so beschäftigte ich mich mit der Darstellung dieser, wobei auf folgende Bedingung geachtet werden muss. Der Kohlenwasserstoff, den man der Wirkung des Zinkchlorids unterwerfen will, soll nothwendigerweise Wasser enthalten. Darum muss man solchen nehmen, der über Wasser gestanden hat.

Da die krystallisirten Doppelverbindungen durch geringe Spuren von Wasser sofort zerlegt werden und zerfliessen (es genügt auf sie zu hauchen, so zerfliessen sie und entwickeln den Geruch des tertiären Alkohols), so kann man dieselben an der Luft nicht von dem überschüssigen Zinkchlorid trennen. Die Trennung wurde unter reinem Isopentan oder unter Petroläther vorgenommen, die späterhin von den Krystallen durch einen Strom trockner Luft entfernt wurden.

Die geschilderten Eigenschaften machen die Analyse der Krystalle recht ungenau; um wenigstens eine Annäherung an die wahre Zusammensetzung zu gewinnen, führe ich eine Analyse der Krystalle aus gemischtem Amylen an.

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 9, 159.

	Gefunden:	Berechnet für	
		$C_5H_{10} \cdot 2ZnCl_2$:	$C_5H_{10} \cdot 2ZnCl_2 \cdot H_2O$:
Zn	37,02	38,01	38,1 %
Cl	41,78	41,52	39,44 „
C	18,7	17,54	16,86 „
H	3,65	2,98	3,33 „

Die Krystalle geben mit Wasser Dimethyläthylcarbinol und mit Chlorwasserstoffgas das Chlorid desselben. Die Bildung des letzteren war zu erwarten, da sich die Krystalle, wie aus Obigen zu ersehen, auf Rechnung des unsymmetrischen Methyläthyläthylens gebildet haben, letzteres giebt aber mit Chlorwasserstoff tertiäres Amylchlorid. Dagegen ist die Fixirung von Wasser eine so leichte, wie weder jemals beobachtet, noch überhaupt je erwartet worden.

Nachdem wir so durchaus keine Hinweise auf die Möglichkeit der Umwandlung des gemischten Amylens bei gewöhnlicher Temperatur erhalten hatten, habe ich ebensolche Versuche bei 100° ausgeführt. Aber bei diesen wurde ausser Diamylen und unverändert gebliebenem Isopropyläthylen nichts gefunden, auch krystallisirte Doppelverbindungen wurden nicht erhalten, offenbar weil sich dieselben schon für sich bei 40° zersetzen.

Die Entdeckung jener krystallisirten Verbindungen legt die Frage nahe: sind dieselben nur dem Amylen eigenthümlich oder stellt ihre Bildung eine allgemeine Erscheinung dar? Es wurden Versuche mit Trimethyläthylen, mit symmetrischem Methyläthyläthylen, mit Isopropyläthylen, mit Isobutylen und anderen Olefinen angestellt. Hierbei zeigte sich, dass von jenen Olefinen Trimethyläthylen und Isobutylen noch leichter als das unsymmetrische Methyläthyläthylen mit Zinkchlorid krystallisirte Doppelverbindungen bilden. Trimethyläthylen giebt prismatische Krystalle, Isobutylen kleine, ausgezeichnet ausgebildete Prismen mit pyramidalen Abstumpfungen. — Ich wende mich zur Beschreibung ihrer Darstellung und beginne mit dem Trimethyläthylen.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde erhalten nach der Methode von Eitckoff¹⁾ aus tertiärem Amylalkohol, oder aus Jodür, oder stammte aus der Fabrik von Kahlbäum. Dieses Präparat war nach freundlicher Mittheilung aus tertiärem Amylalkohol mit Hilfe von Oxalsäure dargestellt; Siedep. $35^\circ - 37^\circ$; mit starker Salzsäure verwandelt es sich vollständig in tertiäres Amylchlorid vom Siedep. $85^\circ - 86^\circ$. Wenn man auf über Wasser gestandenes Trimethyläthylen Zinkchlorid im geschlossenen Rohr wirken lässt, so beginnen schon nach 2 oder 3 Tagen durchsichtige, prismatische Krystalle an den Röhrenwandungen zu erscheinen. Ihre Menge nimmt bis zu einem gewissen Maximum zu und bleibt dann constant. Die einmal gebildeten

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 14, 389.

Krystalle verändern sich im Reaktionsgemisch auch nach langer Zeit nicht. Nach Beendigung der Krystallisation wurden die Röhren geöffnet und ihr Inhalt untersucht. Die Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte zeigte, dass sie aus Trimethyläthylen und Diamylen vom Siedep. 155° — $155,5^{\circ}$ bestehen. Die Menge des Diamylens war immer proportional der Reaktionsdauer.

Die krystallisirten Produkte der Reaction sind Doppelverbindungen, wie sie früher beim unsymmetrischen Methyläthyläthylen erhalten wurden, die sich aber betreffs der Krystallform charakteristisch unterscheiden. Die Krystalle waren zuweilen sehr gross (10 Mm. lang und 5 Mm. breit). Zur Analyse wurden vollständig durchsichtige und gut ausgebildete Krystalle, den Eigenschaften ganz analog, welche oben beschrieben sind, ausgesucht.

Obwohl mehrere Analysen ausgeführt wurden, so gelang es doch nicht, vollkommene Uebereinstimmung der Resultate zu erhalten.

	Gefunden:					Berechnet für	
	1.	2.	3.	4.	5.	$C_5H_{10} 2ZnCl_2 \cdot H_2O$	$C_5H_{10} 2ZnCl_2$
C	17,59	14,7	16,61	—	—	16,66	17,54 %
H	3,41	3,3	3,23	—	—	3,33	2,92 "
Cl	—	—	—	39,32	40,55	39,44	41,52 "
Zn	—	—	—	36,56	38,38	36,1	38,01 "

Die Zinkchloridverbindung des Trimethyläthylens giebt mit Wasser Dimethyläthylcarbinol, mit Chlorwasserstoffgas tertiäres Amylchlorid, also dieselben Produkte, die man aus der Doppelverbindung des unsymmetrischen Methyläthyläthylens erhält.

Beim Erwärmen von Trimethyläthylen mit Zinkchlorid oder bei der Destillation über Zinkchlorid erhält man nur Diamylen. Krystallisirte Verbindungen bilden sich unter diesen Bedingungen überhaupt nicht.

Was die Verbindung des Isobutylens mit Zinkchlorid betrifft, so kann man bezüglich dieser fast alles früher von den analogen Verbindungen Angeführte wiederholen. Sie wird aus condensirten, feuchten Isobutylene in 2—3 Tagen erhalten. Wird das condensirte Isobutylene mit Chlorcalcium getrocknet, so wird die Bildung der krystallisirten Verbindung stark verzögert, ja bei vollständiger Abwesenheit von Wasser sogar vollkommen verhindert. Bei überschüssigem Wasser wurden ebenfalls keine Krystalle erhalten. Durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff wird tertiäres Isobutylchlorid, von Wasser Trimethylcarbinol, Siedep. 80° , erhalten. Nach Entfernung des Hydratwassers in gewöhnlicher Weise erstarrt er zu Krystallen vom Schmelzp. 25° . Obwohl ich mich vielfach bemühte, gelang es mir nicht, Analysen der Verbindung auszuführen, weil die Kleinheit der Krystalle ihre Trennung vom überschüssigen Zinkchlorid unmöglich machte.

Unter denselben Bedingungen mit Isopropyläthylen und symmetrischem Methyläthyläthylen ausgeführte Versuche führten zu negativen Resultaten. Demnach ist die Fähigkeit, krystallisirte Verbindungen mit Zinkchlorid zu bilden, nur denjenigen Derivaten des Aethylens eigenthümlich, die gleichzeitig eine doppelte Bindung und eine tertiäre Gruppe enthalten. Die mit Zinkchlorid sich verbindenden Derivate des Aethylens besitzen erhöhte Reactionsfähigkeit.

Letztere folgt augenscheinlich aus ihrer Umsetzung mit Wasser. Doch wäre es möglich, dass die Fähigkeit solcher Kohlenwasserstoffe, sich zu hydratisiren, nur einen Specialfall der von Butleroff¹⁾ bei der Wirkung von Schwefelsäure auf Isobutylen studirten Reactionen darstellt, mit anderen Worten, dass jene Doppelverbindungen bei der Wirkung von Wasser zuerst in ihre Componenten zerfallen, von welchen eine, das Zinkchlorid, durch Wasser gespalten, Säure bildet, welche wie bei den Versuchen Butleroff's das andere Zerfallprodukt, den Kohlenwasserstoff, hydratisirt. Obwohl 1 proc. Salzsäure, wie directe Versuche lehren, bei 100° Trimethyläthylen in 3 Stunden hydratisirt, so giebt doch dieser Fall nichtsdestoweniger ein Recht, auch die Zersetzung der Doppelverbindungen mit Zinkchlorid in jenem Sinne zu deuten.

Dazu kommt noch der Umstand, dass die Bedingungen der Hydratation der Olefine sich sowohl unter dem Einfluss von Mineralsäuren (Butleroff), als auch unter dem verdünnter organischer Säuren (Miklaschewsky)²⁾ sehr wesentlich von den Bedingungen und der Geschwindigkeit der Spaltung unserer Doppelverbindungen durch Wasser unterscheiden. Aus diesen Gründen muss die Bildung tertiärer Alkohole bei der Zerlegung der Zinkchloriddoppelverbindungen als eine Ersetzung von Zinkchlorid durch Wasser betrachtet werden.

Im Zusammenhang mit dem Verhalten der Doppelverbindungen zum Wasser befindet sich die Frage nach dem Wassergehalt derselben. Die Analysen der Krystalle geben keine Antwort auf dieselbe. Allein eine einfache Ueberlegung führt zu dem sehr wahrscheinlichen Schlusse, dass sie kein Krystallwasser enthalten. Wie früher erwähnt, bleibt immer ein Theil des Zinkchlorids unverändert zurück. Würden die Doppelverbindungen Wasser enthalten, so würde das so hygroskopische Zinkchlorid in ihrer Gegenwart schwerlich unverändert bleiben. Wenn man ferner an die Zinkchlorid und Trimethyläthylen enthaltende Röhre eine andere mit Trimethyläthylen und Wasser anschmilzt, so dass beide Röhren in Communication bleiben, so bilden sich keine Krystalle. Das Zinkchlorid zerfließt, sogar wenn die Menge des Wassers in der zweiten

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 8, 30.

²⁾ Das. 22, 495.

Röhre geringer ist als 1 Mol. auf 2 Mol. Zinkchlorid. Unter den Reactionsprodukten wurde tertiärer Butylalkohol nicht gefunden, nur ein Theil des Trimethyläthylens verwandelte sich in Diamylen.

Es entsteht die Frage, warum die Gegenwart von Wasser unumgänglich nothwendig ist zur Bildung der krystallisirten Verbindungen. Mir scheint es, dass, ohne Hypothesen zu schmieden, es zur Zeit nicht möglich ist, auf diese Frage zu antworten. Lassen wir daher dieselbe offen und suchen wir die Analogie in der Zusammensetzung unserer Verbindung mit der anderer des Zinkchlorids auf. Unter einer grossen Anzahl von Doppelverbindungen des Zinkchlorids sind unter anderem Verbindungen desselben mit Ammoniak von der Zusammensetzung $\text{NH}_3 \cdot 2\text{ZnCl}_2$ bekannt. Falls in unseren Verbindungen wirklich kein Wasser enthalten ist, so gehören sie zu jenem Typus. Anderenfalls zu dem der von Engel¹⁾ entdeckten Verbindung von der Formel $\text{HCl} \cdot 2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nach Beendigung der Beschreibung jener Verbindungen möchte ich noch auf ihre Analogie mit den von Gustavson entdeckten Verbindungen, sowohl was ihre Reactionsfähigkeit als ihre Zersetzbarkeit und die durch diese bedingte Schwierigkeit ihrer Isolirung betrifft, hinweisen. Ungeachtet dessen, dass die von Gustavson entdeckten Verbindungen bedeutend leichter und in einer zur Isolirung geeigneteren Form erhalten werden, so ist doch auch ihre Zusammensetzung nicht mit Sicherheit bekannt. So geschickte Experimentatoren wie Friedel und Crafts einerseits, Gustavson andererseits, erhielten bei der Analyse der Verbindung von Toluol mit Aluminiumchlorid durchaus nicht übereinstimmende Resultate. Sogar Gustavson selbst erhielt für die Zusammensetzung ein und derselben Verbindung bei zwei Analysen verschiedene Resultate.

Ungleich schwieriger lassen sich die von mir beschriebenen Verbindungen behandeln, da sie nur in geringer Menge und sehr unbequemer Form zu erhalten sind. Allein ich gebe die Hoffnung nicht auf, mit der Zeit Methoden zu ihrer Darstellung in beliebiger Quantität auszuarbeiten, um nicht nur ihre Zusammensetzung genau festzustellen, sondern auch ihre Reactionsfähigkeit genau zu studiren.

II. Die Synthese von Estern tertiärer Alkohole aus Olefinen und organischen Säuren in Gegenwart von Zinkchlorid.

Von den Estern tertiärer Alkohole sind nur wenige bekannt und zwar nur die der Essigsäure. Da viele der gewöhnlichen Methoden zur Darstellung von Estern zu der von Estern

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 10, 424 u. 463.

tertiärer Alkohole nicht anwendbar sind, so sind letztere wenig studirt worden. Am besten werden Ester tertiärer Alkohole nach den Methoden von Würtz¹⁾ und Gerhardt²⁾ dargestellt. Von allen tertiären Estern ist am besten das Amylacetat, sowohl was Darstellung als auch chemische Eigenschaften derselben betrifft, studirt worden, weshalb wir zur Würdigung der Darstellungsmethoden der uns interessirenden Ester uns näher mit diesem, als dem Repräsentanten der übrigen, beschäftigen, und in der Kürze die Vorzüge und Nachteile seiner Darstellungsmethoden beleuchten. In genügender Menge wurde, wenn auch nicht ganz rein, dieser Ester von Würtz³⁾ dargestellt. Darauf wurde er nach derselben Methode von Flawitzky⁴⁾ erhalten. Vollkommen rein erhielt ihn Menschutkin⁵⁾ nach der Methode von Gerhardt. Dieses sind die besten Methoden, alle übrigen ergeben so unbedeutende Ausbeuten, dass man nach ihnen nicht zu erheblichen Mengen gelangen kann. Wie geringe Ausbeuten z. B. die Methode von Berthelot⁶⁾ ergab, wissen wir aus den Untersuchungen Menschutkin's über die Aetherification tertiärer Alkohole. Durch diese wie auch durch die Untersuchung von Konowaloff⁷⁾ ist die Ursache der geringen Ausbeute tertiärer Ester aufgeklärt worden. Schliesslich wurde tertiäres Amylacetat in geringer Menge von Konowaloff⁸⁾ durch directe Verbindung von Trimethyläthylen mit Essigsäure erhalten. Im Laufe von 3 Monaten verbanden sich im Ganzen 1,3% der Säure, d. h. es bildeten sich 2% Ester. Daher hat auch diese Methode nur ein theoretisches Interesse und kann für die Darstellung von Estern nicht für geeignet gehalten werden. Nachdem von Konowaloff gezeigt worden war, dass sich die Olefine mit organischen Säuren verbinden können, so wie es betreffs der anorganischen schon längst bekannt war, und nachdem von mir die später auseinanderzusetzende Methode entdeckt war, haben Behal und Desnez⁹⁾ gezeigt, dass auch andere Olefine ähnlich dem Trimethyläthylen sich bei höheren Temperaturen mit organischen Säuren verbinden. Diese Methode, die eine Abänderung der von Konowaloff darstellt, kann wohl kaum zur Darstellung von Estern und in Sonderheit derjenigen tertiärer Alkohole angewandt werden.

Aus dem Vorhergehenden erhellt, wie schwierig die Darstellung von Estern tertiärer Alkohole nach der Mehrzahl der

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 46, 222.

²⁾ Ann. Chem. 87, 58 u. 149.

³⁾ Compt. rend. 55, 370; 56, 798.

⁴⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 7, 103.

⁵⁾ Das. 14, 292.

⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 41, 432; 65, 385; 66, 5; 68, 225.

⁷⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 20, 594.

⁸⁾ Das.

⁹⁾ Compt. rend. 114, 676.

heut zu Tage bekannten Methoden ist. Sogar die beste derselben, die von Würtz (über die Ausbeute bei der Darstellung nach Gerhardt giebt es keine quantitativen Angaben), kann man nicht als vollkommen zufriedenstellend bezeichnen, da ausser Estern noch ihr auch Olefine erhalten werden.

Der praktische Werth der folgenden neuen Methode zur Darstellung der Ester tertiärer Alkohole besteht darin, dass es möglich wird, beliebige Mengen von Estern rasch und rein zu erhalten. Das theoretische Interesse an derselben liegt wohl hauptsächlich in der beschleunigenden Wirkung des Zinkchlorids auf die Geschwindigkeit der Reaction, die bei Abwesenheit des Zinkchlorids verschwindend klein ist.

Bei der Synthese der zu beschreibenden Ester hielt ich nach Möglichkeit folgende Bedingungen ein. Die Säuren und Kohlenwasserstoffe wurden in molekularen Mengen genommen, das Zinkchlorid in der Menge von 3–5 Grm. auf 25 Grm. Kohlenwasserstoff. Die Zeit der Einwirkung betrug immer 20 Stunden. Die Temperatur des Reaktionsgemisches überstieg nicht 20°. Die Reaction wurde in Kolben, deren Inhalt von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde, ausgeführt.

a) Synthese des tertiären Amylacetats.

Das zu den Versuchen dienende Trimethyläthylen war derselben Herkunft, wie das zur Darstellung der krystallisirten Verbindungen mit Zinkchlorid dienende. Die Essigsäure hatte einen Schmelzp. von 16,7°.

Da bei der Bereitung des Amylacetats die Darstellungsmethode aller folgenden Ester ausgebildet wurde, so verweile ich bei ihrer Beschreibung etwas länger, um späterhin auf dieselbe nicht mehr zurückzukommen.

Bringt man zur Mischung aus 25 Grm. Trimethyläthylen 22 Grm. Essigsäure und fügt 5 Grm. gepulvertes Zinkchlorid hinzu, so zerfließt letzteres sofort ohne Erwärmung und die Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten. Trennt man einige Minuten nach Beginn der Reaction die beiden Flüssigkeiten, und verdünnt die schwerere mit Wasser, so scheidet sich der tertiäre Ester ab. Lässt man nach Bildung der Schichten das Reaktionsgemisch ruhig stehen, so erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit langen, durchsichtigen, nadelförmigen Krystallen. Schüttelt man das Gemisch, so löst sich zuweilen vor der Ausscheidung jener langen, nadelförmigen Krystalle alles Zinkchlorid auf.

Zur Untersuchung der Reactionsprodukte wurde nach 20 Stunden der Inhalt des Kolbens mit den Krystallen in kaltes Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oel durch Waschen von Zinkchlorid und der Essigsäure befreit, und über Chlor-

calcium getrocknet. Bei der Destillation wurden zwei Fractionen, 1. 37° — 124° , hauptsächlich zwischen 37° — 38° , und 2. 124° — 125° , erhalten. Nach zwei bis drei weiteren Destillationen erhielt man die hoch siedende Flüssigkeit rein. In allen Eigenschaften, Geruch, Siedep. 124° — $124,5^{\circ}$, Dampfdichte, Verhalten zu gasförmigem Chlorwasserstoff, ist dieselbe nichts anderes als tertiäres Amylacetat. Aus 25 Grm. Trimethyläthylen werden nach 20stündiger Einwirkung gewöhnlich 10 Grm., also 20% der möglichen Ausbeute an Ester gewonnen.

Die Ausbeute an Ester vergrößert sich bedeutend, wenn man nach Maassgabe der Bildung der schweren Schicht dieselbe successiv entfernt und zu der nachbleibenden leichteren neue Mengen Zinkchlorid fügt. Die Menge des Esters vermehrt sich ferner proportional der Reaktionsdauer, aber complicirt sich dahin, dass sich nach längerer Zeit nicht ganz unbedeutende Mengen Diamyl beimischen.

Es bleibt noch übrig, die Zusammensetzung der krystallinischen Verbindung, die bei ihrer Zersetzung mit Wasser den Ester giebt, zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde in das Reaktionsgemisch Zinkchlorid eingeführt, die sich hierbei bildende schwere Flüssigkeit nach Maassgabe ihrer Bildung entfernt und mit der Einführung neuer Portionen von Zinkchlorid fortgefahren. Schliesslich wurde zu den gesammelten Portionen der schweren Flüssigkeit die rückständige leichte hinzugefügt. Am Tage darauf wurden die ausgeschiedenen Krystalle von der Flüssigkeit getrennt, mit Petroläther gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst. Die Krystalle rochen nach Essigsäure und Amylacetat, sie lösen sich in Wasser ohne Zinkoxydhydrat auszuscheiden, unter Abscheidung von tertiärem Amylacetat. Die wässrige Lösung hat saure Reaction, von der Gegenwart freier Essigsäure herrührend. Durch Titration wurde die Menge derselben in drei verschiedenen Präparaten, wie auch die Menge des Zinks und des Chlors in Form von Zinkoxyd und Chlorsilber bestimmt.

Gefunden:

	1.	2.	3.
Zn	23,27	23,7	24,5 °/o
Cl	24,04	25,06	26,02 „
CH ₃ COOH	13,13	7,5	4,44 „

Berechnet für	Zn	Cl	CH ₃ COOH
C ₅ H ₁₀ CH ₃ COOH, 2ZnCl ₂ , CH ₃ COOH	23,14	30,74	13,0 °/o
C ₅ H ₁₀ CH ₃ COOH, 2ZnCl ₂ , 2CH ₃ COOH	24,9	27,01	22,98 „

Auf Grund dieser Analysen kann man mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Zusammensetzung der Krystalle der ersten Formel entspricht, und die Abweichungen von der berechneten Zusammensetzung von Veränderungen bei der Isolirung der Krystalle herrühren.

Die beschriebene Verbindung weist nochmals auf die Analogie in den Eigenschaften des Zinkchlorids und der Salze des Aluminiums hin. Letztere bilden, wie aus den Arbeiten (Gustavson's¹⁾) bekannt, mit Estern Doppelverbindungen, die durch Wasser sich in Ester und Salz zersetzen. Diese Verbindungen spielen aller Wahrscheinlichkeit nach bei der Ester-synthese etwas abgeschwächt die Rolle des Zinkchlorids, wie man aus dem Umstande, dass sich die Krystalle allmählich im Reaktionsgemisch lösen, wobei sich die Menge des Esters vermehrt, zu schliessen wohl berechtigt ist. Uebrigens wäre es auch möglich, dass die Verbindungen nur als Säureüber-träger an das in ihnen enthaltene Olefin wirken. Hierauf weist die Thatsache, dass die Menge der Krystalle sich mit der Zeit vermindert.

b) Synthese des tertiären Amylformiats.

Dieser Ester wurde nach obiger Methode bereitet. Die Reaction bei seiner Dar-stellung unterscheidet sich in einer Hinsicht von der bei den anderen Estern, nämlich darin, dass Ameisensäure und Trimethyläthylen sich nicht mischen. Erst einige Stunden nach dem Eintragen des Zinkchlorids bildet sich eine homogene Mischung, aus der sich im Verlaufe von 20 Stunden eine Menge von Krystallen abscheidet. Nach der Einwirkung von Wasser auf das Reaktionsgemisch wurde ausser Trimethyläthylen und Ameisensäure das Amylformiat gefunden. Dieses stellt eine durchsichtige, helle Flüssigkeit mit angenehmem Geruch, erinnernd an den des Amylacetats, dar. Die Ausbeute betrug 18 $\frac{1}{10}$.

Der Siedepunkt des Esters liegt unter dem Druck von 759 Mm. bei 112°—113°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet für HCOOC_3H_7 :
C	61,86	62,07%
H	10,27	10,4 „

Die Dampfdichtebestimmung nach der Methode von V. Meyer in den Dämpfen von Diamyl ergab auf Luft bezogen 4,0. Der Formel entspricht die Dampfdichte 4,01. Das spec. Gew., bezogen auf Wasser von 0°, ergab sich bei 0° zu 0,9086, bei 15° zu 0,8953. Bei der Zerlegung des Esters durch Salzsäuregas wurden tertiäres Amylchlorid und Ameisensäure erhalten. Die sich bei der Darstellung bildende krystallisierte Verbindung wurde nicht analysirt, weil an ihrer Analogie mit der bei der Darstellung des Acetats sich bildenden kaum zu zweifeln war.

¹⁾ Dissertation S. 80.

c) Synthese des tertiären Amylpropionats.

Die Ausbeute nach obigem Verfahren betrug 19⁰/₀. Der Ester besitzt einen etwas erfrischenden Geruch und gleicht in seinen physikalischen, wie chemischen Eigenschaften durchaus den vorhergehenden Gliedern der Reihe. Unter dem Druck von 757,3 Mm. siedet der Ester bei 142°—143,5°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{COOC}_2\text{H}_5$:
C	66,94	66,67 %
H	11,26	11,1 „

Die Dampfdichtebestimmung ergab 5,26, nach der Formel wurden 4,93 berechnet.

Das spec. Gew., bezogen auf Wasser von 0°, ist bei 0° 0,8769 und bei 15° 0,8637.

d) Synthese des tertiären Amylesters der normalen Buttersäure.

Die Buttersäure vom Siedep. 163° stammte von Kahlbaum. Das eingetragene Zinkchlorid löste sich vollständig, es schieden sich keine Krystalle ab. Beim Waschen des Esters mit Wasser wird eine geringe Zersetzung des Esters bewirkt. Die Ausbeute betrug 18⁰/₀. Unter 757,3 Mm. Druck liegt der Siedepunkt bei 164°. Der Geruch des Esters ist etwas fruchtähnlich, erinnert zugleich an den des oben beschriebenen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{COOC}_2\text{H}_5$:
C	68,33	68,35 %
H	11,33	11,3 „

Die Dampfdichte wurde zu 5,38 gefunden, dieselbe berechnet sich zu 5,47.

Das spec. Gew., bezogen auf Wasser, beträgt bei 0° 0,8766 und bei 14,5° 0,8646.

e) Synthese des tertiären Amylisobutyrate.

Die Isobuttersäure vom Siedep. 154°—154,5° stammte von Kahlbaum. Nach 40stündiger Einwirkung schieden sich aus dem homogenen Reaktionsgemisch keine Krystalle ab. Der Ester — eine bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, fruchtähnlichem Geruch — siedet unter 762 Mm. Druck bei 153°—155° ohne Zersetzung.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet für $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$:
C	71,02	68,35 %
H	11,67	11,3 „

Demnach enthielt der Ester eine Verunreinigung, die wahrscheinlich Diamylen ist. Brom wirkte, obwohl schwach, auf das Präparat. Um ein reineres Präparat zu erhalten, wurde die Reaction nur 20 Stunden lang geführt.

Die Analyse dieses Präparates ergab:

	Gefunden:	Berechnet für $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOC}_6\text{H}_{11}$:
C	69,78	68,35 %
H	11,58	11,3 „

Auch dieses Präparat enthielt noch eine Beimengung von Diamylen. Die Ausbeute nach 20 Stunden betrug 17%, nach 40 Stunden 35%.

Es wurde versucht, den Ester durch Behandeln mit Brom von Diamylen zu befreien, es erwies sich aber als unmöglich, das Bromid von Ester durch fractionirte Destillation zu trennen. Zur weiteren Untersuchung wurde ein neu dargestelltes Präparat, bei dessen Darstellung das Reaktionsgemisch nur 15 Stunden lang gestanden hatte, genommen. Die Dampfdichte wurde gefunden zu 5,23, berechnet 5,47. Das spec. Gew., bezogen auf Wasser von 0°, betrug bei 0° 0,8706, bei 13° 0,8392.

f) Synthese des tertiären Amylisovalerats.

Die Isovaleriansäure vom Siedep. 176° stammte von Kahlbaum. Nach 40 Stunden wurde die Einwirkung der Componenten unterbrochen. Die Ausbeute betrug 37%. Der Ester stellt eine bewegliche, durchsichtige Flüssigkeit von angenehmem, fruchtartigem Geruch dar, und siedet unter 762,3 Mm. Druck ohne Zersetzung bei 173°—174°.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$:
C	89,50 69,79	69,77 %
H	11,48 11,66	11,62 „

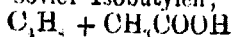
Die Dampfdichte betrug: gefunden 5,65, berechnet 5,9. Das spec. Gew., bezogen auf Wasser von 0°, ist bei 0° 0,8729 und bei 14° 0,8608.

Auf Grundlage obiger Versuche dürfte man schliessen, dass die Anlagerung der sechs verschiedenen Säuren an das Trimethyläthylen sich trotz der verschiedenen Structur der Säuren mit gleicher Geschwindigkeit vollzieht. All die beschriebenen Ester wurden aus sog. gemischtem Amylen erhalten, wobei das Isopropyläthylen fast gar nicht an der Reaction theilnimmt.

Ausser an das Trimethyläthylen und das unsymmetrische Methyläthyläthylen lagern sich organische Säuren unter dem Einfluss von Zinkchlorid noch an das Isobutylen und Tetramethyläthylen an. Diese Reactionen vollzogen sich ganz wie bei den oben beschriebenen Fällen.

g) Synthesen des tertiären Butylacetates aus Isobutylen und Essigsäure.

Condensirt man in einer Röhre, die Zinkchlorid und Essigsäure enthielt, soviel Isobutylen, als der Formel



entspricht, und schliesst dieselbe, so zerfliesst beim Schütteln das Zinkchlorid, darauf krystallisiren lange Nadeln, wie wir dieselben bei der Synthese des Amylacetats erhielten. Bei der Zerlegung dieser Krystalle mit Wasser erhält man tertiäres Butylacetat vom Siedep. 51° . Eine von jenen Röhren wurde nach 5 Monaten geöffnet. Es zeigte sich, dass in ihr kein Ueberdruck herrschte, also alles Isobutylen verwandelt war. Die Krystalle dieser Röhre wurden von der Flüssigkeit getrennt, mit Petroläther gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:	
Zn	26,68	26,74 %
Cl	28,64	28,7 "

Der Formel $CH_3COOC_4H_9$, $2ZnCl_2$, CH_3COOH entsprechen 29,01 % Zn und 31,7 % Cl. Die Formel $C_4H_8Cl_2$, $COOH$, $2ZnCl_2$, $2CH_3COOH$ verlangt 25,6 % Zn und 27,76 % Cl.

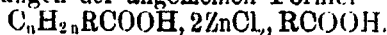
Auf Grund der Analyse sowie der Aehnlichkeit dieser Krystalle mit denen beim Amylacetat beschriebenen entspricht die Zusammensetzung derselben aller Wahrscheinlichkeit nach der ersten Formel. Bedauerlicher Weise wurde zufällig die Essigsäure nicht bestimmt. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit bestand aus reinem tertiären Butylacetat ohne jede Beimengung von Dibutylen. Demnach vollzieht sich die Addition von Essigsäure zu Isobutylen ohne Complicationen, sogar in dem Falle, wenn die Reactionsprodukte lange Zeit mit der Zinkchlorid-Doppelverbindung in Berührung bleiben. Beim Trimethyläthylen bildet sich Diamylen. Diese Thatsache weist darauf hin, dass Zinkchlorid in Verbindung mit Estern geringere Reactionsfähigkeit besitzt als freies Zinkchlorid. Dementsprechend wird bei der Zerlegung der Doppelverbindung durch Wasser bedeutend weniger Wärme als bei der Lösung von Zinkchlorid entwickelt. Vollkommen analoge Thatsachen sind für Aluminiumchlorid bekannt.

h) Synthese des tertiären Hexylacetats aus Tetramethyläthylen und Essigsäure.

Das Tetramethyläthylen erhielt ich von D. Pawloff, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Der Kohlenwasserstoff hatte einen Siedep. von 72° — 73° . Zur Reaction wurden 3 Grm. Tetramethyläthylen, 2,5 Grm. Essigsäure und

1 Grm. Zinkchlorid genommen. Beim Schütteln dieses Gemisches löst sich das Zinkchlorid sofort auf und bildet dann mit dem entstehenden tertiären Ester eine eben solche Doppelverbindung, wie mit den analogen Butyl- und Amylestern. Nach Zerlegung der Verbindung mit Wasser wurde der Ester erhalten. Derselbe stellt eine bewegliche, durchsichtige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, der sehr an den des Amylacetats erinnert, dar. Der Ester ist leichter als Wasser. Die Ausbeute betrug 3 Grm. Unter dem Druck von 757 Mm. siedet der Ester bei 143°.

Aus den im Vorhergehenden gegebenen Thatsachen folgt, dass diejenigen Olefine, die neben der doppelten Bindung eine tertiäre Gruppe enthalten, sich bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart geringer Mengen von Zinkchlorid ausserordentlich schnell mit organischen Säuren verbinden. Die so gebildeten Ester verbinden sich mit dem Zinkchlorid und geben Doppelverbindungen der allgemeinen Formel



Obwohl diese Verbindungen ganz analog dem Zinkchlorid reagiren, so verzögerte ihre Bildung doch die Geschwindigkeit der Esterbildung, da sie weniger reactionsfähig als Zinkchlorid sind.

Es fragt sich, wie verhalten sich andere Olefine, wie z. B. Isopropyläthylen, Propylen u. and. unter gleichen Bedingungen? Bei gewöhnlicher Temperatur verbinden sich diese Olefine auch in Gegenwart von Zinkchlorid nicht mit organischen Säuren. Diese Verallgemeinerung wird durch folgende Versuche bestätigt.

30 Grm. symmetrischen Methyläthyläthylens, dargestellt nach der Methode von Eltekoff¹⁾, lagen 5 Monate lang im zugeschmolzenen Rohr mit der äquivalenten Menge Essigsäure und 5 Grm. Zinkchlorid. Erhebliche Mengen von Ester wurden nicht gefunden; bei der Destillation des ausgewaschenen Kohlenwasserstoffs wurden wenige Tropfen einer Flüssigkeit von fruchtähnlichem Geruch erhalten. In einer zweiten Controlröhre lag dieselbe Menge eben so lange Zeit; aus diesem Gemisch konnte auch nicht die geringste Menge einer esterartigen Substanz isolirt werden.

Isopropyläthylen verbindet sich, wie nach Versuchen von Eltekoff²⁾ bekannt ist, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° mit Essigsäure. Von mir angestellte Versuche bestätigen diese Angaben. In Gegenwart von 5 Grm. Zinkchlorid konnten aus einem Gemisch von 30 Grm. Isopropyläthylen und ebenso viel Essigsäure nach 10 monatlicher Einwirkung nur Spuren einer esterartigen Substanz isolirt werden; in einem Parallelversuch ohne Zusatz von Zinkchlorid fehlten

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 14, 365.

²⁾ Dissertation S. 113.

auch diese. Weder Aethylen noch Propylen verbinden sich in Gegenwart von Zinkchlorid mit Essigsäure.

Hieraus sind wir berechtigt zu schliessen, dass bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Zinkchlorid sich nur diejenigen Olefine ätherificiren, die unter diesen Bedingungen krystallisirende Doppelverbindungen bilden.

Können sich unter den bezeichneten Bedingungen ohne Ausnahme alle Olefine, die neben der doppelten Bindung eine tertiäre Gruppe enthalten, mit Säuren verbinden oder erstreckt sich ihre diesbezügliche Reactionsfähigkeit nur bis zu einer gewissen Grösse des molekularen Gewichts? Hierüber dürfte jetzt kaum etwas bestimmtes zu sagen sein. Es lässt sich vermuthen, dass Kohlenwasserstoffe mit 10 Atomen Kohlenstoff, wie z. B. Diamylen, noch mit organischen Säuren reagiren werden, wenn man beachtet, dass Diamylen unter Einfluss von Zinkchlorid mit tertiärem Amylchlorid in Reaction tritt, indem es in Tri- und sogar in Tetramylen übergeht. Aber andererseits liegt in der so geringen Fähigkeit des Diamylens, sich mit Haloidwasserstoffsäuren zu verbinden, ein Grund, das Gegentheil zu erwarten. Bestimmtes voraus zu sagen, ist in diesem Falle schwierig. Ebenso wenig kann man mit Sicherheit behaupten, dass die Olefine vom Isobutylen bis zum Hexylen sich mit allen höheren Monocarbonsäuren verbinden werden. Bemerkenswerth ist, dass die Ausbeute an tertiärem Amylisovalerat nicht geringer ist, als die bei der Darstellung seiner niederen Homologen. Die Entscheidung dieser Fragen fordert weitere Versuche.

Die Regelmässigkeiten bei den ausgeführten Synthesen kann man mit Hülfe folgender 3 Gleichungen wiedergeben.

1. $a b C:CH_2 + RCOOH = a b CRCOO - CH_2,$
2. $a b C:CHc + RCOOH = a b CRCOO - CHc,$
3. $a b C:Ccd + RCOOH = a b CRCOO - CHcd.$

Die erste Gleichung beschreibt die Esterbildung aus einem Di-, die zweite aus einem Tri- und die dritte aus einem Tetra-derivat des Aethylens.

Zum Schlusse möge eine tabellarische Zusammenstellung einiger Eigenschaften der neu dargestellten Ester Platz finden.

	Siedep.:	Spec. Gew. bei 0°:	Siedep. der entspr. Säuren:
Amylformiat . .	112°—113°	0,9086	100°
Amylacetat . .	124°—124,5°	{0,8909 ¹⁾ 0,8912	118°
Amylpropionat . .	142°—143,5°	0,8769	141°
Amylbutyrat . .	164°	0,8766	163°
Amylisobutyryl . .	153°—155°	0,8706	154°—154,5°
Amylisovalerat . .	173°—174°	0,8720	176°

¹⁾ Bestimmung von Flawitzky.

Ueber die Zusammensetzung des Rüböls;

von

G. Ponzo.

In einer „Ueber die Constitution der Erucasäure“ kürzlich veröffentlichten Abhandlung berichteten Herr Prof. Fileti und ich, dass in käuflicher Erucasäure ca. 1⁰/_o Arachinsäure enthalten ist, welche ohne Zweifel vom Rüböl, aus welchem die Erucasäure erhalten war, herstammt. Doch nach den Ansichten von Reimer und Will¹⁾ enthält dieses Oel als Glyceride nur Eruca- und Rapinsäure in ungetähr gleicher Menge und eine sehr geringe Menge Behensäure; es drängt sich daher der Zweifel auf, ob die bei 75° schmelzende Säure, welche Reimer und Will für Behensäure halten, nicht Arachinsäure sei.

Um diese Frage in Betreff der Zusammensetzung des Rüböls zu beantworten, habe ich die fragliche Säure aus Rüböl nach dem von obigen Chemikern angewandten Verfahren isolirt, und habe meiner Erwartung gemäss gefunden, dass dieselbe Arachinsäure und nicht Behensäure ist.

Reimer und Will erhalten die Säure folgendermassen: Sie verseifen mit alkoholischem Kali 1 Kilogr. Rüböl, machen die Fettsäuren frei und geben der alkoholischen Lösung der letzteren 4 Grm. Zinkacetat, in Alkohol gelöst, hinzu; der aus „eruca- und behensaurem Zink“ bestehende Niederschlag wird dann mit Salzsäure zersetzt, und beide Säuren durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt.

Ich habe auf gleiche Weise verfahren und aus 1 Kilogr. Oel 0,4 Grm. der bei 75° schmelzenden Säure erhalten, doch merkte ich, dass der grösste Theil der Säure noch in Lösung zurückgeblieben war, und dass, um dieselbe gänzlich zu isoliren, die Fällung so oft zu wiederholen war, bis ungefähr 50 Grm. Zinkacetat verbraucht waren; auf solche Weise erhielt man ca. 4 Grm. von der Säure.

Dieselbe Ausbeute kann auch erhalten werden, indem man die 50 Grm. Zinkacetat auf einmal hinzufügt; es empfiehlt sich daher, folgendermassen zu arbeiten:

1 Kilogr. Rüböl wird auf dem Wasserbade mit 150 Grm. Kalihydrat, welche in 300 Grm. Alkohol gelöst sind, gut verseift, man fügt Wasser hinzu und fällt mit Schwefelsäure das flüssige Gemisch der Erucasäure, Rapinsäure und Arachinsäure. Diese Mischung wird dann in Alkohol gelöst und nach und nach

¹⁾ Ber. (1887), 20, 2355.

unter gutem Umrühren mit einer alkoholischen Lösung von 50 Grm. Zinkacetat behandelt. Den aus eruca- und arachin-saurem Zink bestehenden Niederschlag suspendirt man in Wasser, zersetzt mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade, und löst die Mischung der Säuren in wenig warmen Alkohol. Beim Erkalten der Lösung im Eis scheidet sich die Arachinsäure ab, gemengt mit Erucasäure, welche letztere durch Waschen auf dem Filter mit wenig Alkohol leicht entfernt wird.

Die so erhaltene Arachinsäure schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 75° und beträgt, wie früher gesagt, ca. 4% des angewandten Rüböls. Die Analyse wurde mit Bleichromat ausgeführt.

	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$:	Gefunden:
C	76,92	77,01 %
H	12,82	13,28 „

Behensäure schmilzt bei 84°¹⁾ und verlangt C 77,64% u. H 12,94%.

Um die Arachinsäure besser zu charakterisiren, habe ich noch einige Derivate derselben dargestellt.

Das Amid, welches nach der in der früheren Abhandlung beschriebenen Methode dargestellt wurde, schmilzt bei 108° und ist identisch mit dem welches, aus der aus *Arachis Hypogaea* erhaltenen Säure dargestellt wurde.

Der Methylester, erhalten durch Sättigen der methyl-alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure, stellt schöne Blättchen dar, welche bei 53° schmelzen und in kochendem Alkohol ziemlich löslich sind. Der auf analoge Weise erhaltene Aethylester löst sich ziemlich in warmem, sehr wenig aber in kaltem Alkohol, und scheidet sich aus letzterem in Blättchen ab, welche bei 50° schmelzen. Die Schmelzpunkte dieser Ester stimmen mit den von Schweizer²⁾ angegebenen ganz überein.

Das Rüböl enthält daher Erucasäure und Rapinsäure als Glyceride in ungefähr gleicher Menge (Reimer und Will), und ca. 4% Arachinsäure.

Turin, Universitätslaboratorium, im September 1893.

¹⁾ Talauzew, Chem. Centr. 1893, 1, 639.

²⁾ Jahresber. 1884, S. 1193.

Condensationsprodukte der β -Diketone mit Harnstoff, Guanidin und Thioharnstoff;

von

P. N. Evans.

Einleitung und Uebersicht.

Von den fast unzähligen Condensationsprodukten der Ketone mit anderen Verbindungen sind die mit verschiedenen Ammoniakderivaten gebildeten bereits seit langer Zeit erforscht worden, und diese Untersuchungen sind neuerdings auf die Condensationsprodukte der die Ketongruppe aufweisenden Verbindungen gemischter Function, wie Ketonsäureester und Diketone mit Amidverbindungen, besonders Hydroxylamin und Hydrazinen ausgedehnt worden. Vor einiger Zeit haben sich R. Behrend¹⁾ und seine Schüler eingehend mit den Produkten der Einwirkung von Ketonsäureestern auf Harnstoff, Thioharnstoff bezüglich Guanidin beschäftigt, sowie auch die Constitution solcher Körper auf Grund neuer Versuche von E. War-
mington²⁾ sorgfältig geprüft worden ist.

In der Absicht, die Diketone mit dem Ketonsäureester in Bezug auf ihr Verhalten zu diesen Harnstoffverbindungen zu vergleichen, wurden die Untersuchungen, über die ich im Folgenden berichte, vor etwa zwei Jahren begonnen.

Wie vermuthet, hat sich herausgestellt, dass das Verhalten der Diketone dem der Ketonsäureester einigermaßen analog ist; denn während die letzteren mit Harnstoff und seinen Derivaten unter Abspaltung je eines Moleküls Wasser und Alkohol reagiren, treten die Diketone mit demselben unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser in Reaction.

Da Benzil, ein Repräsentant der α -Diketone, in dieser Richtung bereits in Untersuchung genommen war, soweit die Reaction mit Harnstoff³⁾ in Frage kommt, so entschloss ich mich, meine Versuche auf die β -Diketone zu beschränken.

Als vor einiger Zeit eine Zusammenfassung der wichtigsten

¹⁾ Vergl. namentlich Ann. Chem. 220, 1; 236, 1; 262, 365.

²⁾ Dies. Journ. [2] 47, 201.

³⁾ Anschütz u. Geldermann, Ann. Chem. 261, 129.

der so erlangten Resultate zur Veröffentlichung gelangt war¹⁾, publicirten infolge dessen A. und C. Combes²⁾ die Ergebnisse einer von ihnen in gleichem Sinne ausgeführten Arbeit, in dessen hatten sie es bei einigen wenigen Experimenten über Acetylaceton mit Harnstoff und Guanidin bewenden lassen. (S. weiter unten.)

Wie erwartet werden dürfte, ist keine allgemeine Condensierungsmethode aufgefunden worden, die auf alle Diketone gegenüber Harnstoff, Guanidin und Thioharnstoff anwendbar wäre. Harnstoff und Thioharnstoff reagiren in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure sehr leicht, während kohlen-saures Guanidin die gewünschten Produkte in sehr befriedigender Weise durch einfaches Erhitzen mit dem betreffenden Diketon ergibt, wobei die Temperatur mit Vortheil je nach dem Schmelz- oder Siedepunkt des letzteren wechselnd genommen wird.

Die Leichtigkeit, mit der die gedachten Körper in gegenseitige Reaction treten, hat sich überdies als eine je nach den untersuchten Fällen sehr ungleiche herausgestellt, sodass, während Guanidin ohne Schwierigkeit Condensationsprodukte mit allen drei Diketonen lieferte, Harnstoff sehr befriedigende Resultate mit Acetylaceton, in viel geringerem Grade mit Benzoylaceton und überhaupt nicht mit Phenacetylaceton ergeben hat und mit Thioharnstoff eine Condensation nur mit Acetylaceton erreicht worden ist.

Wenn auch für die verschiedenen so erlangten Produkte Structurformeln aufgestellt worden sind, so ist doch darauf aufmerksam zu machen, dass die Eigenschaften dieser Verbindungen noch nicht so weit erforscht sind, dass die ihnen jetzt zugeschriebenen Formeln ihre Structur mit völliger Sicherheit in allen Einzelheiten wiedergehen; auch sei betont, dass die für die neuen Körper in Anwendung gebrachten Benennungen mehr zur deutlichen Erkennung ihrer Abstammung als zum Ausdrücke ihrer chemischen Structur gewählt sind.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 46, 352.

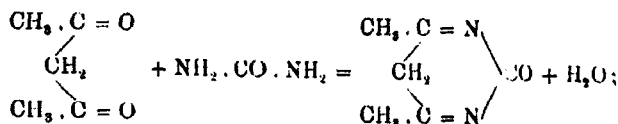
²⁾ Bull. 7, 791.

Experimentelles.

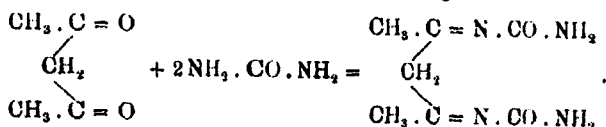
I. Acetylaceton.

Von den untersuchten Diketonen erwies sich Acetylaceton als sehr geneigt, unter Wasseraustritt mit Harnstoff, Guanidin und Thioharnstoff in Verbindung zu treten; es liefert mannigfaltige Produkte je nach der Behandlungsweise.

Mit Harnstoff wurden zwei Condensationsprodukte erhalten, die durch Wechselwirkung eines Moleküls Acetylaceton mit einem oder mit zwei Molekülen Harnstoff entstehen. Die Bildung des ersteren von beiden kann durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:

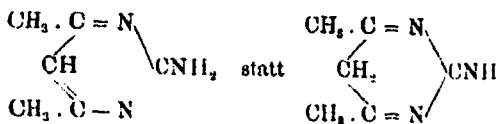


die resultierende Verbindung soll als Acetylaceton-Harnstoff bezeichnet werden. Die Bildung der zweiten Verbindung erfolgt augenscheinlich nach der Gleichung:



Diese Verbindung wurde auch von A. und C. Combes¹⁾ erhalten und kurz beschrieben, ohne von diesen Chemikern benannt zu werden; sie soll als Diurimido-Acetylaceton bezeichnet werden.

Mit Guanidin verbindet sich, wie A. und C. Combes²⁾ gezeigt haben, Acetylaceton in einer Weise, die als der erst-erwähnten streng analog betrachtet werden darf; denn obgleich die genannten Chemiker diesem Körper die Formel:

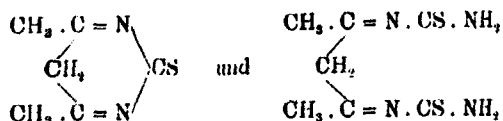


¹⁾ Bull. 7, 791.

²⁾ Das.

geben, erbringen sie doch keinen zwingenden Beweis für die Richtigkeit ihrer Formel. Es würde diese Verbindung als Acetylaceton-Guanidin zu bezeichnen sein.

Mit Thioharnstoff wurden zwei Condensationsprodukte erhalten, analog den mit Harnstoff gebildeten; da die Gewinnungsmethoden die gleichen waren, können sie durch die Formeln

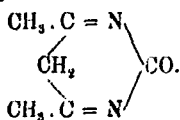


dargestellt und entsprechend als Acetylaceton-Thioharnstoff, bezüglich Dithiurimido-Acetylaceton bezeichnet werden.

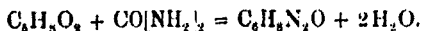
a) Acetylaceton und Harnstoff.

Die erste zum Zweck der Condensation von Acetylaceton mit Harnstoff angewandte Methode bestand in dem einfachen Erhitzen beider, bei wechselnden Temperaturen und unter gewöhnlichem sowohl wie erhöhtem Drucke. Gleichwohl blieben bei diesen Experimenten die beiden Körper entweder zum grössten Theile unverändert, oder erfuhren bei hohen Temperaturen starke Zersetzung unter Verkohlung und Bildung von Ammoniak, was wahrscheinlich den Uebergang von Harnstoff in Biuret anzeigt, wie aus entsprechenden Versuchen mit Benzoylaceton hervorging. Gemeinschaftliches Erhitzen der Substanzen in alkoholischer Lösung und auf hohe Temperatur im geschlossenen Rohr war gleichfalls erfolglos. Als sehr befriedigende und bequeme Methode stellte sich aber die Behandlung der beiden Substanzen (in gesättigter alkoholischer Lösung) mit concentrirter Schwefelsäure oder wässriger Salzsäure heraus, wobei das Gemisch einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleiben muss. Die erlangten Produkte waren Sulfate oder Chloride des bereits erwähnten Acetylaceton-Harnstoffs, resp. Diurimido-Acetylacetons. Ihre Bildung hing nicht von der Gegenwart von Acetylaceton und Harnstoff in bestimmten Verhältnissen, sondern von der Menge der verwandten Säure ab.

Acetylaceton-Harnstoff.



Die Bildung dieses Körpers geht durch Condensation von einem Molekül Acetylaceton mit einem Molekül Harnstoff nach folgender Gleichung vor sich:



Condensation mittelst Salzsäure.

2 Grm. Harnstoff wurden durch Erwärmen in einer Menge absoluten Alkohols gelöst, die gerade genügte, um die Ausscheidung von Krystallen beim Abkühlen zu verhindern; es wurden dann 2 Grm. Acetylaceton zugesetzt und danach 80 bis 100 Tropfen reiner, concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,19). Innerhalb ungefähr 24 Stunden begann die Krystallisation, und nach 4 Tagen war sie soweit beendet, dass sich nach dem Abfiltriren der Krystalle aus der Mutterlauge bei erneutem Stehenlassen während einiger Tage nichts weiter ausschied. Wenn auch in diesem Falle gleiche Gewichte von Acetylaceton und Harnstoff zur Verwendung gelangten und daher ein beträchtlicher Ueberschuss von Harnstoff vorhanden war, (insofern die Molekulargewichte für Acetylaceton = 100, für Harnstoff = 60 sind), so zeigten doch andere Experimente, dass dieser Ueberschuss keinen Vorzug gewährt, da schon bei äquimolekularer Mischung eine fast theoretische Ausbeute an Krystallen erzielt ward.

Die Krystalle hatten die Gestalt rechtwinkliger Täfelchen; sie gaben nach gründlichem Waschen mit absolutem Alkohol, in dem sie ganz unlöslich sind, bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2484 Grm. gaben 0,3972 Grm. CO_2 und 0,1272 Grm. H_2O .

0,1850 Grm. gaben 27,7 Ccm. N, bei 14° und 748 Mm. Druck.

0,1856 Grm. gaben 0,1850 Grm. AgCl .

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$:
C	44,51	44,86 %
H	5,81	5,61 „
N	17,33	17,44 „
Cl	22,00	22,12 „

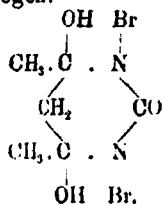
aus denen hervorgeht, dass der Körper das einfachste Salz des Acetylacetonharnstoffs ist, nämlich 1 Mol. Base und 1 Mol. Säure enthält. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser; die Lösung besitzt stark saure Reaction. Das Salz ist fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol; es besitzt keinen deutlichen Schmelzpunkt, sondern verkohlt auf Platin leicht beim Schmelzen, es entwickelt mit conc. Natronlauge selbst beim Kochen kein Ammoniak und kann dadurch leicht von dem Chlorhydrat des Diurimido-Acetylacetons unterschieden werden, das ähnlich in weiterhin zu beschreibender Weise erhalten wird und mit Natronlauge selbst in der Kälte leicht Ammoniak abgibt. Salzsaurer Acetylaceton-Harnstoff giebt in wässriger Lösung keinen Niederschlag mit Platinchlorid.

Ein charakteristisches Bromderivat entsteht folgendermassen: Eine concentrirte, wässrige Lösung des Salzes wurde mit Bromwasser behandelt, wobei die Farbe des letzteren augenblicklich verschwand und sich bald weisse, flockige Krystalle in beträchtlichen Mengen ausschieden, wenn man Bromwasser so lange zusetzte, als es sich noch entfärbte. Die rein weissen Krystalle wurden dann abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, in dem sie ganz unlöslich waren; nachdem sie im Exsiccator über Schwefelsäure vollständig getrocknet waren, ergaben sie bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2225 Grm. gaben 0,1864 Grm. CO_2 und 0,0680 Grm. H_2O .
 0,1780 Grm. gaben 14,4 Cem. N bei 20° und 745 Mm. Druck.
 0,1713 Grm. gaben 0,2046 Grm. AgBr.

	Gefunden :	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}_2$:
C	22,85	22,64 %
H	3,39	3,14 „
N	9,07	8,81 „
Br	50,74	50,31 „

Die Brombestimmung wurde durch Glühen mit Kalk vorgenommen. Der oben berechneten Formel kann man vielleicht folgende Structur beilegen:



Wird dieser Körper einige Zeit lang auf 90° erhitzt, so wird er grau, bei raschem Erhitzen schwärzt er sich bei 143° bis 145° , ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu besitzen. Er ist löslich in Ammoniak und wird daraus durch Salpetersäure nicht wieder ausgefällt; in dieser angesäuerten Lösung ruft aber Silbernitrat einen Niederschlag von Bromsilber hervor, und die quantitative Bestimmung der Reaction lehrte, dass dabei nahezu alles Brom zur Ausfällung gelangt, was anzeigt, dass das Brom in dem Körper nicht fest gebunden ist: die oben gegebene Formel erklärt diese leichte Abgabe von Brom sehr gut.

0,1990 Grm. gaben 0,2287 Grm. AgBr oder 48,48% Br.

Beim Verdampfen einer wässrigen Ammoniaklösung dieses Bromderivats wurde ein Rückstand erhalten, der zum Theil unlöslich in Alkohol war: der unlösliche Theil war Bromammonium. Das Dibromid ist in Alkohol wenig, aber unverändert löslich.

Salzsaurer Acetylaceton-Harnstoff giebt, wenn er in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Diazobenzolchlorür behandelt und ihm dann eine gesättigte Lösung von Natriumacetat zugesetzt wird, eine beträchtliche Menge eines orangefarbenen, krystallinischen Niederschlags, dessen Farbe rasch in Dunkelroth überging. Es ist dies ein sehr kräftiger Farbstoff, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Alkalien und Mineralsäuren. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat- oder Platinchlorid-Lösung keine Fällung. Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten, der Körper wurde aber nicht weiter untersucht, auch keine Formel für ihn aufgefunden.

0,1659 Grm. gaben 0,3962 Grm. CO_2 und 0,0834 Grm. H_2O .

0,2126 Grm. gaben 35,6 Ccm. N bei 15° und 755 Mm. Druck.

Kohlenstoff = 64,83%, Wasserstoff = 5,58%, Stickstoff = 19,48%.

Um den freien Acetylaceton-Harnstoff aus seinem Chlorhydrat zu erhalten, wurde dessen wässrige Lösung, die stark saure Reaction besitzt, mit Kalilauge nahezu neutralisirt, zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Dieses letztere löst wie der Versuch lehrte, die freie Base, wenn auch schwierig, lässt aber das gebildete Chlorkalium und

etwa unverändert gebliebenes Salz ungelöst; beim Verdunsten der Benzollösung hinterbleiben Krystalle, die bei 194° schmelzen; sie sind leicht löslich in Alkohol und in Wasser, mit neutraler Reaction; ihre Lösung giebt mit Silbernitrat einen in Ammoniak unlöslichen Niederschlag. Diese Krystalle stellten sich als identisch mit dem aus seinem Sulfat erhaltenen Acetylaceton-Harnstoff heraus; die Darstellung und die Eigenschaften beider Körper gebe ich weiter unten ausführlicher. Bei einem Versuche wurde der Rückstand mit Benzol und einer geringen Menge Alkohol statt mit Benzol allein extrahirt; wenn die so erhaltene Lösung in der Kälte verdunstet wurde, gab sie wohl ausgebildete, gelbe, rhombische, in Reihen angeordnete Plättchen vom Schmelzpunkt 110° , beim weiteren Erhitzen wurde die Schmelze wieder starr und schmolz dann von neuem bei 192° . Es waren diese Krystalle vermuthlich eine Verbindung von Acetylaceton-Harnstoff mit Benzol oder Krystallalkohol, der bei 110° verjagt wurde, worauf die freie Base zurückblieb. Wurde die Benzollösung auf dem Wasserbade statt an der Luft verdampft, so wurde die freie Base direct erhalten.

Condensation mittelst Schwefelsäure.

Eine gesättigte alkoholische Lösung von 2 Grm. Acetylaceton und 2 Grm. Harnstoff wurde, wie schon beschrieben, hergestellt und, nachdem ihr 120 Tropfen conc. Schwefelsäure (von etwa 94%) zugefügt waren, die Mischung in einer verkorkten Flasche sich selbst überlassen. Die Ausscheidung der Krystalle ging in diesem Falle nicht so rasch vor sich als bei der Condensation mittelst Salzsäure und war erst nach 8—10 Tagen vollständig. Die Krystalle waren dann wohl ausgebildet, glashell, kurz und dick, gleichwohl von schwer bestimmbarer Krystallform wegen der grossen Zahl wohlausgebildeter Flächen. Ein Ueberschuss an Harnstoff ist nicht nöthig; bei Verwendung äquimolekularer Mengen der Materialien war das Ergebniss recht gut, insofern das Gewicht der mit Alkohol gewaschenen Krystalle das Gewicht des angewandten Acetylacetons überstieg. Die Analyse der mit absolutem Alkohol gewaschenen Krystalle ergab die folgenden Zahlen:

0,1991 Grm. gaben 0,2864 Grm. CO_2 und 0,0808 Grm. H_2O .
 0,1754 Grm. gaben 0,1821 Grm. BaSO_4 .

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2O.H_2SO_4$:
C	32,38	32,43 %
H	4,48	4,50 „
H_2SO_4	43,66	44,14 „

Der Körper ist also eine Verbindung von 1 Mol. Acetylaceton-Harnstoff mit 1 Mol. Schwefelsäure. Die Krystalle sind mit saurer Reaction in Wasser leicht löslich, ein wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 209°.

Diese Verbindung ist das passendste Material zur Darstellung des freien Acetylaceton-Harnstoffs; sie wurde zu diesem Zwecke in ihrem etwa 50fachen Gewicht Wasser gelöst und damit erhitzt, um die Reaction zu beschleunigen, die beim Eintragen von kleinen Mengen Baryumcarbonat, so lange Aufbrausen erfolgt, statt hat. Das gebildete Baryumsulfat wurde abfiltrirt, und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der so erhaltene Rückstand war gelb und krystallinisch, vom Schmelzp. 190°. Der umkrystallisirte Körper stellte sich als der freie Acetylaceton-Harnstoff heraus.

Ueber eine Methode der Darstellung des Acetylaceton-Harnstoffs aus salzsaurem Diurimido-Acetylaceton wird bei Beschreibung der letzteren Verbindung berichtet werden.

Eigenschaften des Acetylaceton-Harnstoffs.

Obgleich sich diese Verbindung leicht, wie oben beschrieben, aus ihrem Sulfat gewinnen lässt, ist es doch sehr schwer, sie wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Alkohol und Wasser und ihrer Schwerlöslichkeit in Benzol und Aether zu reinigen. Bei einem Versuche, sie aus Alkohol umzukrystallisiren, zeigte sich ihre Löslichkeit so gross, dass statt Krystalle ein Syrup erhalten wurde und somit die Reinigung auf diesem Wege unmöglich war. Die Probe für die Analyse wurde zweimal aus Wasser umkrystallisirt, aus dem sich der Körper in kurzen, dicken Prismen vom Schmelzp. 198° ausschied; er war aber augenscheinlich selbst dann noch nicht absolut rein, da die erhaltenen Zahlen die folgenden waren:

0,1545 Grm. gaben 0,3251 Grm. CO_2 und 0,0910 Grm. H_2O .
 0,1040 Grm. gaben 18,4 Cem. N bei 7° und 752 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2O$:
C	57,39	58,06 %
H	6,55	6,45 "
N	22,17	22,58 "

Der Schmelzpunkt erniedrigt sich natürlich durch Unreinheiten, so dass er, während er für die absolut reine Substanz wahrscheinlich um 200° liegt, im Allgemeinen bei 190° — 195° beobachtet wird.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass der Acetylaceton-Harnstoff ausgesprochen basische und daneben schwach saure Eigenschaften besitzt, denn in seinem eben beschriebenen Chlorhydrat und Sulfat fungirt er zweifellos als Basis, wenn auch diese Salze eine stark saure Reaction besitzen; seine sauren Eigenschaften werden an seinen Metallverbindungen sichtbar. Obgleich der weiter unten beschriebene Benzoylaceton-Harnstoff mit Platinchloridlösung leicht eine schwer lösliche Verbindung giebt, so wurde doch von Acetylaceton-Harnstoff eine entsprechende Platinverbindung nicht erhalten; es entstehen aber die Metallsalze aus letzterem mittelst Silbernitrat und Quecksilberchlorid augenscheinlich durch Ersatz von Wasserstoff des ursprünglichen Körpers durch Metall; sie sind keine Additionsprodukte, da die Säure des ursprünglichen Metallsalzes in der Verbindung in keinem der beiden Fälle vorhanden ist.

Die Silberverbindung wurde gewonnen durch Behandlung der wässrigen Lösung von Acetylaceton-Harnstoff mit Silbernitratlösung und Ammoniakzusatz im Ueberschuss; die reichliche erste Fällung blieb scheinbar unverändert; der Niederschlag war nicht leicht auszuwaschen, da er durch das Filterging und daher rührte wahrscheinlich die Ungenauigkeit im analytischen Resultat.

0,2318 Grm. gaben bei Einäscherung 0,1063 Grm. Ag oder 45,85 %.

Die Verbindung $C_6H_7N_2O$. Ag oder Acetylaceton-Harnstoff, in dem 1 Atom Wasserstoff durch Silber ersetzt ist, enthält 46,75% Silber. Die Ferrosulfatprobe zeigte die Abwesenheit von Salpetersäure an.

Die Quecksilberverbindung wurde als voluminöser, blassgelber Niederschlag erhalten, wenn eine wässrige Lösung des Körpers mit Quecksilberchlorid behandelt wurde; sie enthielt kein Chlor.

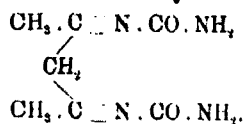
0,2056 Grm. gaben nach dem Auflösen in einem Ueberschuss von Salzsäure durch Schwefelwasserstoff 0,1503 Grm. HgS, d. h. 63,02 % Quecksilber; die Verbindung $C_8H_{12}N_4O \cdot Hg$ oder Acetylaceton-Harnstoff, in dem 2 Wasserstoffatome durch 1 Quecksilberatom ersetzt sind, enthält 62,11 % Quecksilber.

Eine wässrige Lösung von Acetylaceton-Harnstoff, die man mit Bromwasser behandelt, giebt dasselbe weisse, krystallinische Bromderivat, das bereits als aus dem Chlorür erhaltbar beschrieben wurde. Eine wässrige Lösung entfärbt sich auch leicht, wenn sie mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, so dass auf 1 Mol. Basis 3 Mol. Sauerstoff zur Oxydation gelangen, erwärmt wird, aber der Versuch, das Oxydationsprodukt zu isoliren, blieb zunächst ohne Erfolg.

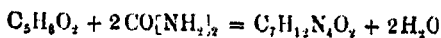
Dass die Base eine sehr beständige Verbindung ist, ergab sich aus den zwei folgenden Versuchen.

Wurde sie in alkoholischer Lösung bis zur Sättigung mit Salpetrigsäuregas behandelt, so wurde sie wesentlich unverändert in gelben Krystallen vom Schmelzp. 197° erhalten und gab mit Silbernitrat einen Niederschlag, aber keinen mit Platinchlorid. Wurde sie auf dem Wasserbade mit Acetylchlorid bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Benzol extrahirt, so wurde bei Verdunstung die ursprüngliche Substanz unverändert erhalten. Diese Versuche sprechen dafür, dass der Acetylaceton-Harnstoff kein Imidwasserstoffatom enthält.

Diurimido-Acetylaceton:



Dieser Körper ist das Condensationsprodukt von 1 Mol. Acetylaceton mit 2 Mol. Harnstoff, nach folgender Gleichung entstanden:



und kann wie Acetylaceton-Harnstoff durch die Einwirkung von Salz- oder Schwefelsäure auf gesättigte alkoholische Lösungen von Acetylaceton und Harnstoff erhalten werden, wobei eine geringere Menge Säure verwandt wird, als bei der Dar-

stellung des anderen Condensationsproduktes, während die übrigen Einzelheiten des Verfahrens ganz die gleichen sind und salzsaures Salz oder Sulfat entsteht.

Condensation mittelst Salzsäure.

Eine gesättigte Lösung von 2 Grm. Harnstoff in absolutem Alkohol wurde hergestellt, und 2 Grm. Acetylaceton zugesetzt; sodann wurden 20 Tropfen reiner concentrirter Salzsäure zugegeben, und die Lösung in einer verkorkten Flasche sich selbst überlassen. Es begann bald eine Ausscheidung von feinen, farblosen Nadeln, die innerhalb 4 Tagen beendet war. Die Krystalle wurden, nachdem sie mit absolutem Alkohol gewaschen worden waren, analysirt und ergaben das Folgende:

0,2372 Grm. gaben 52,4 Cem. N bei 20° und 759,5 Mm. Druck.

0,2021 Grm. gaben 0,1302 Grm. AgCl.

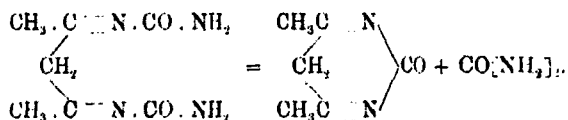
Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{12}N_4O_2 \cdot HCl$:
N	25,30	25,40 %
Cl	15,94	16,10 „

Der Körper kann sonach als Doppelverbindung aus einem Molekül Diurimido-Acetylaceton mit einem Molekül Salzsäure betrachtet werden. Er ist leicht in Wasser mit saurer Reaction löslich, wenig löslich in Alkohol und fast oder ganz unlöslich in Aether und Benzol; er schmilzt unvollkommen bei 180°. Werden äquivalente¹⁾ Mengen Acetylaceton und Harnstoff angewandt, so ist das Ergebniss ein fast quantitatives. Wie Acetylaceton-Harnstoff-Chlorhydrat giebt der Körper keine Verbindung mit Platinchlorid. Ungleich jenem giebt er aber leicht Ammoniak ab, wenn er mit starker Kalilauge erhitzt wird, und selbst in der Kälte genügend davon, um es leicht nachzuweisen.

Eine interessante Bildung von Acetylaceton-Harnstoff aus salzsaurem Diurimido-Acetylaceton wurde beobachtet, als der Versuch gemacht wurde, aus letzterem die Base zu gewinnen. Die wässrige Lösung wurde mit feuchtem Silberoxyd erhitzt und filtrirt. Beim Verdampfen gab das Filtrat prismatische Krystalle, die bei 128° schmolzen und in Wasser löslich waren, welche Lösung mit Salpetersäure einen krystallinischen Nieder-

¹⁾ 1 Mol. Acetylaceton, 2 Mol. Harnstoff.

schlag gab. Diese Substanz war Harnstoff und die übrige organische Materie war bei dem Silberoxyd und Chlorid zurückgeblieben. Dieser Rückstand wurde sodann mit Salzsäure im Ueberschuss behandelt und filtrirt, das Filtrat aber in einem Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterliess der Aether fast keinen Rückstand, die wässrige Lösung aber gab eine beträchtliche Menge Krystalle. Diese wurden in Wasser gelöst, die Lösung reagirte sauer; sie wurde mit Kalilauge fast neutralisirt und zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde mit Benzol ausgezogen, und dieses lieferte beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand vom Schmelzp. 194° , der sich als Acetylaceton-Harnstoff erwies. Die durch das Silberoxyd bewirkte Reaction war augenscheinlich folgende gewesen:



Condensation mittelst Schwefelsäure.

Eine Mischung von 1 Grm. Acetylaceton, 1,2 Grm. Harnstoff und 15 Tropfen concentrirter Schwefelsäure in gesättigter alkoholischer Lösung begann in etwa 12 Stunden feine, farblose, büschelförmige Nadeln auszuscheiden; die Ausscheidung war innerhalb 3 Tagen beendet, die Ausbeute war sehr gut. Diese Krystalle wurden, nachdem sie mit Alkohol gewaschen worden waren, analysirt; der Analyse nach waren sie eine molekulare Mischung aus den Sulfaten von Diurimido-Acetylaceton und Harnstoff.

0,2673 Grm. gaben 0,2752 Grm. CO_2 und 0,1281 Grm. H_2O .

0,1328 Grm. gaben 27,0 Ccm. N bei 12° und 760,5 Mm. Druck.

0,1890 Grm. 0,1277 Grm. BaSO_4 .

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8 + \text{CH}_4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$:
C	28,08	28,07%
H	5,32	5,26 „
N	24,15	24,56 „
H_2SO_4	28,43	28,65 „

Dass der Körper diese Zusammensetzung besitzt, wird durch die Thatsache wahrscheinlich gemacht, dass seine con-

centrirte, wässrige Lösung mit Salpetersäure einen krystallinischen Körper giebt, der dem Aussehen nach Harnstoffnitrat ist, während Diurimido-Acetylaceton und Salpetersäure keine solche Ausscheidung geben. Der Schmelzpunkt liegt bei 142° . Der Körper ist löslich in Wasser mit saurer Reaction, wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Benzol und Aether.

Die Methode zur Darstellung des freien Diurimido-Acetylacetons ist folgende, der vorherbeschriebenen zur Gewinnung des Acetylaceton-Harnstoffs aus seinem Sulfat benutzten vollständig gleiche:

Eine wässrige Lösung des Sulfats wird mit Baryumcarbonat im Ueberschuss behandelt, und die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren zur Trockne verdampft. Auf diese Weise wurde ein Körper vom Schmelzp. 199° erhalten, der im Aeusseren dem Aceton-Harnstoff gleich und zuerst für diesen gehalten wurde, da sein Schmelzpunkt fast derselbe ist und die Zusammensetzung des Sulfats nicht bestimmt worden war; es stellte sich aber heraus, dass sich dieser Körper bequem aus Alkohol umkrystallisiren liess, und die Analyse gab die folgenden Zahlen:

0,1658 Grm. gaben 0,2757 Grm. CO_2 und 0,0981 Grm. H_2O .
0,2095 Grm. gaben 53,0 Ccm. N bei 13° und 756 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$:
C	45,35	45,65 %
H	6,57	6,52 „
N	29,8	30,43 „

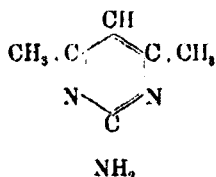
Der Körper, den nach meiner ersten Mittheilung A. und C. Combes direct aus Acetylaceton und Harnstoff erhielten, ist mit diesem identisch.

b) Acetylaceton und Guanidin.

Alle Versuche, mit Guanidin den mit Harnstoff und Thioharnstoff gewonnenen analoge Verbindungen nach der entsprechenden Methode (Behandlung von alkoholischen Lösungen mit Salz- oder Schwefelsäure) zu erhalten, blieben fruchtlos. A. und C. Combes¹⁾ haben kürzlich ihre Methode publicirt,

¹⁾ Bull. 8, 791.

wonach sie einfach Acetylaceton mit Guanidincarbonat erhitzten; sie haben die Eigenschaften des so erlangten Produktes beschrieben, aus denen hervorgeht, dass es sich wie eine einsäurige Base verhält; sie haben dem Körper die Formel:

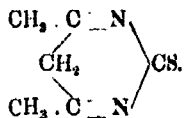


zugewiesen. Da sie ihre Versuche darüber fortsetzen, habe ich diese Reaction nicht weiter verfolgt.

c) Acetylaceton und Thioharnstoff.

Für die Condensation von Acetylaceton mit Thioharnstoff gelten die gleichen allgemeinen Angaben, die gelegentlich der Condensation mit Harnstoff gemacht wurden, indem die Methoden der Behandlung alkoholischer Lösungen mit wechselnden Mengen Salz- oder Schwefelsäure hier auf entsprechende Weise zu analogen Verbindungen führen. Wie im Falle des Harnstoffs selbst, blieb auch hier das einfache Erhitzen des Diketons mit Thioharnstoff ohne Resultat.

Acetylaceton-Thioharnstoff,



Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Salz- oder Schwefelsäure in verhältnissmässig grosser Menge auf ein Gemisch von Acetylaceton und Thioharnstoff in alkoholischer Lösung, nach der Gleichung:



wobei sie als Chlorhydrat oder Sulfat erhalten wird.

Condensation mittelst Chlorwasserstoffsäure.

1 Grm. Acetylaceton, 1,5 Grm. Thioharnstoff, 100 Tropfen concentrirter Salzsäure in absolutem Alkohol gaben in drei Tagen eine beträchtliche Ausbeute von feinen, gelben Nadeln, die bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferten.

0,2036 Grm. gaben 28,2 Ccm. N bei 18° und 756 Min. Druck.

0,1288 Grm. gaben 0,1068 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_8N_2S \cdot HCl$:
N	15,91	15,86 %
Cl	20,51	20,11 „

Dieser Körper hat keinen bestimmten Schmelzpunkt; wird er auf Platin erhitzt, so verflüchtigt er sich ohne zu schmelzen und fast ohne zu verkohlen; er ist leicht löslich in Wasser, etwas in Alkohol, und unlöslich in Benzol. Er hat augenscheinlich eine starke Verwandtschaft zu Metallen in Folge der sauren Eigenschaften des Schwefels, und dieser letztere ist sehr fest gebunden. Die wässrige Lösung giebt mit Salpetersäure und Silbernitrat einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der jedenfalls kein Chlorsilber ist; wird das Salz ferner mit alkalischem Ammoniak und Quecksilberoxyd gekocht, so wird es nicht entschwefelt, denn das Quecksilberoxyd wird nicht im Geringsten schwarz. Bromwasser entfärbt die wässrige Lösung schnell, aber ohne jede Ausscheidung von Krystallen; der anwesende Schwefel wird anscheinend durch das Brom oxydirt, denn nach Abdampfung zur Trockne gab der wässrige Auszug mit Chlorbaryum einen reichlichen weissen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich war. Der freie Acetylaceton-Thioharnstoff wurde aus dem Chlorid wie folgt erhalten: Das Salz wurde in Benzol suspendirt, und ein geringer Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak zugesetzt; es bildete sich Chlorammonium, das ungelöst blieb, und beim Verdampfen des Filtrats erhielt ich feine, farblose Nadeln, die bei 210° schmolzen und in ihrem Verhalten identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten und analysirten Körper waren. (S. folgende S.)

Condensation mit Schwefelsäure.

1 Grm. Acetylaceton, 1 Grm. Thioharnstoff, 30 Tropfen Schwefelsäure in absolutem Alkohol gaben nach kurzer Zeit eine beträchtliche Menge feiner, kurzer, gelber Nadeln. Zu Folge seiner Darstellungsmethode wurde dieser Körper nicht analysirt, sondern bezüglich seiner Zusammensetzung angenommen, er bestehe aus 1 Mol. Acetylaceton-Thioharnstoff und 1 Mol. Schwefelsäure. Die Krystalle waren in Wasser

löslich; zu dieser Lösung wurde zum Zweck der Gewinnung der freien Base Baryumcarbonat im Ueberschuss zugefügt. Das Filtrat ward dann zur Trockne verdampft, und so ein röthlich brauner, krystallinischer Rückstand erhalten, der zuerst für den freien Acetylaceton-Thioharnstoff gehalten wurde, sich dann aber als Gemisch von diesem mit einer Baryumverbindung herausstellte; die letztere blieb ungelöst zurück, wenn die ganze Masse mit Alkohol behandelt wurde. Die gewünschte Base wurde beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in gelblichen Nadeln erhalten und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

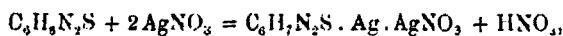
0,1985 Grm. gaben 0,2620 Grm. CO_2 und 0,0638 Grm. H_2O .
 0,2852 Grm. gaben 47,7 Ccm. N bei $8,5^\circ$ und 759 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$:
C	51,57	51,43 %
H	5,52	5,71 "
N	20,13	20,00 "

Die Bildung des Baryumsalzes aus obiger Verbindung lässt sich gegenüber der Nichtbildung einer solchen aus Acetylaceton-Harnstoff auf die sauren Eigenschaften des Schwefels zurückführen. Dass der in Alkohol unlösliche Theil des Rückstandes wirklich Baryum enthielt, wurde durch die That- sache erwiesen, dass bei der Einäscherung desselben ein be- trächtlicher weisser Rückstand hinterblieb, der, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure versetzt, eine reichliche weisse, unlösliche Fällung gab.

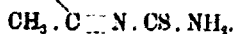
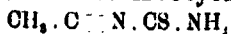
Acetylaceton-Thioharnstoff schmilzt, wie schon erwähnt, bei 210° ; er ist in Wasser und Alkohol löslich und geht leicht Verbindungen mit allerlei Metallsalzen ein; mit Silbernitrat giebt er in wässriger Lösung einen voluminösen, weissen Nieder- schlag, der in Salpetersäure und Ammoniak unlöslich ist, mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung, mit Platinchlorid eine gelbe, mit Eisenchlorid eine orange Färbung mit nachfolgen- dem Absatz eines gelblichen Niederschlages, und mit Kupfer- acetat einen schmutzig-weissen Niederschlag.

Die Bildung der Silberverbindung geht augenscheinlich nach der folgenden Gleichung vor sich:



denn obschon die Lösung der Schwefelverbindung und ebenso die Silbernitratlösung neutrale Reaction besaßen, so war doch das Filtrat von dem Niederschlage deutlich sauer, und die Ferrosulfatprobe zeigte die Anwesenheit von Salpetersäure im Niederschlage klar an, sowie bei der Einäscherung 0,3716 Grm. davon 0,1909 Grm. Silber, d. h. 51,36% Ag gaben, während das Silber in der Substanz von der obigen Formel 51,79% ausmacht.

Dithiourimido-Acetylaceton,



Das Chlorid dieser Base wurde durch Behandlung von 1 Grm. Acetylaceton und 1 Grm. Thioharnstoff in absolutem Alkohol mit 10 Tropfen concentrirter Salzsäure erhalten; über 1 Grm. Chlorid schied sich binnen 3 Tagen in feinen, gelben Schuppen aus, die Absonderung begann schon nach 2—3 Stunden.

0,1788 Grm. gaben 84,8 Ccm. N bei 19° und 750 Mm. Druck.

0,1871 Grm. gaben 0,1118 Grm. AgCl.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2 \cdot \text{HCl}$:
N	22,08	22,18 %
Cl	14,24	14,06 „

Diese Krystalle schmolzen bei 219°; zu gleicher Zeit wurden sie schwarz und schollen plötzlich auf; sie sind leicht löslich in Wasser und in geringer Menge in Alkohol. Wurde die wässrige Lösung mit Salpetersäure gekocht, so gab sie mit Chlorbaryum sofort einen Niederschlag von Baryumsulfat; vor der Behandlung mit Salpetersäure gab Chlorbaryum keine Fällung. Silbernitrat gab in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag, der sich in Ammoniak dunkelbraun löste; bei starkem Durchschütteln mit Quecksilberoxyd und wässrigem oder alkoholischem Ammoniak wurde das Oxyd sofort schwarz, was deutlich zeigt, dass der Schwefel hier nicht fest gebunden ist, entgegen dem Verhalten des Acetylaceton-Thioharnstoffs.

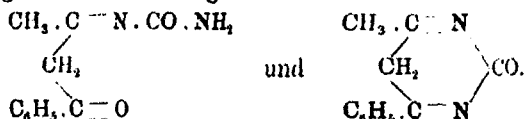
Liess man 1 Grm. Acetylaceton, 1 Grm. Thioharnstoff und 10 Tropfen concentrirter H_2SO_4 , 24 Stunden lang in alko-

holischer Lösung stehen, so bildete sich eine geringe Menge viereckiger Krystalltäfelchen, die, wenn man nach der Analogie schliesst, wahrscheinlich das Sulfat des Dithiourimido-Acetylacetons selbst oder dieses mit Thioharnstoff waren; der Körper wurde indessen nicht eingehender untersucht.

Das freie Dithiourimido-Acetylaceton wurde nicht dargestellt, obgleich es vermuthlich leicht nach derselben Methode zu erhalten gewesen wäre, wie das Diurimido-Acetylaceton aus seiner salzsauren Verbindung.

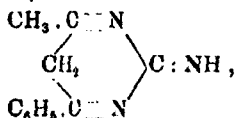
Versuche mit Benzoylaceton.¹⁾

Benzoylaceton hat sich viel weniger geneigt erwiesen, mit Harnstoff und seinen Analogen in Verbindung zu treten als Acetylaceton; es konnte dies im Voraus aus der in ihm enthaltenen negativen Phenylgruppe (statt der positiveren Methylgruppe im Acetylaceton) geschlossen werden. Zwei Condensationsprodukte wurden gleichwohl mit Harnstoff erhalten; jedes derselben entsteht aus der Verbindung eines Moleküls des letzteren mit einem Molekül Benzoylaceton, das erstere unter Verlust eines, das zweite unter Verlust zweier Moleküle Wasser. Die Zusammensetzung der beiden Verbindungen kann folgendermassen dargestellt werden:



Sie können als Urimidobenzoylaceton, bezüglich Benzoylaceton-Harnstoff bezeichnet werden.

Mit Guanidin wurde die Condensation zu Benzoylaceton-guanidin leicht bewirkt; die Formel dafür ist vermuthlich



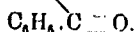
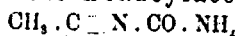
mit Thioharnstoff aber blieben alle dahin zielenden Versuche resultatlos.

¹⁾ Herrn Prof. Laubenheimer, der die grosse Freundlichkeit hatte, eine Quantität Benzoylaceton zur Verfügung zu stellen, sage ich meinen besten Dank.

Benzoylacetone und Harnstoff.

Bei den Versuchen der Darstellung von Condensationsprodukten aus Benzoylacetone und Harnstoff bestand die erst angewandte Methode in dem einfachen gemeinschaftlichen Erhitzen beider Körper unter gewöhnlichem Drucke. Das Resultat von drei Versuchen war die Gewinnung von Benzoylacetone-Amin¹⁾, und in einem Falle von Benzoylacetone-Harnstoff. Es wurde weiter und mit besserem Erfolg die obige Methode probirt, eine Mischung des Diketons mit Harnstoff in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zu behandeln, die mit Acetylacetone so befriedigende Resultate gegeben hatte. Die Reaction verlief gleichwohl keineswegs glatt und lieferte bei den verschiedenen Versuchen unter scheinbar identischen Umständen zwei verschiedene Verbindungen, deren eine Urimido-Benzoylacetone, die andere salzsaurer Benzoylacetone-Harnstoff war; aus beiden kann die letztere Base leicht gewonnen werden.

Urimido-Benzoylacetone,



2 Grm. Benzoylacetone und 1 Grm. Harnstoff wurden in so wenig Alkohol als möglich gelöst, und 10 Tropfen concentrirter Salzsäure zugesetzt; das Gemisch blieb 2 Tage lang stehen; die Flüssigkeit wurde dann im Exsiccator zur Trockne verdunstet. Man erhielt so Krystalle in beträchtlicher Menge, die in Wasser unlöslich waren und, nach dem Waschen mit kaltem Wasser in heissem verdünnten Alkohol gelöst, beim Abkühlen wieder als winzige Schüppchen vom Schmelzp. 191° und einem Trockengewicht von 1,5 Grm. erhalten wurden.

0,1467 Grm. gaben 0,3440 Grm. CO_2 und 0,0772 Grm. H_2O .

0,1253 Grm. gaben 14,6 Ccm. N bei 13° und 749 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$:
C	64,0	64,70 %
H	5,85	5,88 „
N	13,52	13,72 „

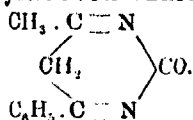
¹⁾ Ber. 15, 2134.

Dieses Urimido-Benzoylacetone ist unlöslich in Wasser, Aether und verdünnter Salzsäure, löst sich aber völlig in warmer concentrirter Kalilauge. Wurde diese Lösung, nachdem sie verdünnt worden, schwach mit Salzsäure angesäuert und dann wiederum mit Ammoniak gerade alkalisch gemacht, so schied sie binnen weniger Minuten eine beträchtliche Menge weisser Krystalle vom Schmelzpt. 228° aus, die in Alkohol und in Säuren löslich, in Wasser aber unlöslich waren; es war dies Benzoylacetone-Harnstoff, wie er eingehender weiter unten beschrieben werden wird.

Obgleich das eben beschriebene Verfahren zur Gewinnung von Urimido-Benzoylacetone mehrmals mit grösseren sowohl wie den gleichen Materialmengen wiederholt wurde, konnte gleichwohl dasselbe Resultat in keinem Falle wieder erzielt werden, obwohl die Ausbeute hier nach kurzem Stehenlassen eine so günstige gewesen war. Zufolge Mangels an Substanz war es unmöglich, durch Umkrystallisiren dieselbe reiner zu gewinnen und so genauere Zahlen bei der Analyse zu erhalten, als die bereits gegebenen.

Den Grund, in der Structurformel die Urimido-Gruppe N.CO.NH_2 an Stelle des Acetylsauerstoffs anzunehmen, bildet die Thatsache, dass diese Gruppe im Diurimido-Acetylacetone, wo zwei Acetylgruppen vorhanden sind, zweimal eintritt.

Benzoylacetone-Harnstoff.



Diese Verbindung wurde auf drei verschiedene Weisen erhalten, nämlich:

1. Aus Urimido-Benzoylacetone, wie beschrieben.
2. Durch Erhitzen von Benzoylacetone und Harnstoff.
3. Durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch beider Körper in alkoholischer Lösung.

Condensation durch Erhitzen von Benzoylacetone mit Harnstoff.

Beim gemeinschaftlichen Erhitzen beider Substanzen fand unter 100° vollständiges Schmelzen statt. Die flüssige Masse

bildete zwei deutliche Schichten, an deren Berührungsschicht bald eine Entwicklung von Gas begann, in dem Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf nachweisbar waren. Nach zweistündigem Erhitzen auf 150° waren die zwei Schichten verschwunden, und es hinterblieb eine völlig homogene Flüssigkeit, während keine weitere Gasentwicklung stattfand. Bei Untersuchung des Rückstandes fand sich, dass er überwiegend aus einer in kochendem Wasser etwas löslichen Substanz bestand, aus welcher Lösung diese sich beim Abkühlen in feinen, gelben Schuppen vom Schmelzp. 139° abschied. Die Analyse, sowie die weitere Prüfung lehrte, dass hier Benzoyl-acetonamin vorliege, wenn auch der Schmelzpunkt desselben¹⁾ als bei 143° liegend angegeben worden ist. Wurden nur geringe Materialmengen angewandt, so wurden nicht genügend Nebenprodukte gebildet, um sich untersuchen zu lassen. Bei einem Versuch wurden 16 Grm. Benzoylacetone und 15 Grm. Harnstoff so lange auf 150° erhitzt, als Gasentwicklung bemerkbar war; die geschmolzene Masse wurde wiederholt mit kochendem Wasser extrahirt; das daraus abgeschiedene Amin wurde abfiltrirt, und die Mutterlauge in einer Porzellanschale auf ein kleines Volumen eingedampft; es wurden so ca. 2 Grm. opakgelber Krystalle erhalten. Der Körper, der, wie sich herausstellte, Benzoylacetone-Harnstoff war, wurde aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem er sich feinkörnig-krystallinisch und mit dem Schmelzp. 229° abschied.

0,3031 Grm. gaben 0,7735 Grm. CO_2 und 0,1523 Grm. H_2O .

0,1836 Grm. gaben 23,9 Ccm. N bei 12° und 769 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$:
C	69,60	70,97 %
H	5,58	5,33 „
N	15,63	15,05 „

Bei der kleinen zur Verfügung stehenden Substanzmenge war es unmöglich, genug davon umkrystallisiren, um genauere Zahlen zu erhalten. Eine kleine Menge wurde aus Ammoniak umkrystallisirt und so in langen, dünnen Nadeln erhalten. Beim Versuche, den Körper auf genau demselben Wege aufs Neue darzustellen, wurde er nicht wieder erhalten; die Mutterlauge vom Amin konnte zur Trockne verdampft werden, ohne

¹⁾ E. Fischer u. C. Bülow, Ber. 18, 2134.

dass sie die gewünschten Krystalle ausgeschieden hätte. Der Rückstand zeigte sich theilweise löslich in Alkohol bis auf ein zurückbleibendes weisses Pulver. Die alkoholische Lösung gab beim Verdunsten einen krystallinischen Körper, der, umkrystallisirt, bei 190° schmolz und wahrscheinlich Biuret war. Der in Alkohol unlösliche Theil des Rückstandes schmolz nicht, sondern verflüchtigte sich beim Erhitzen auf Platinblech ohne zu verkohlen; er war löslich in wässrigem Ammoniak und gab mit Silbernitrat einen Niederschlag, von dem bei der Einäscherung 0,3934 Grm. 0,1696 Grm. Ag, d. h. $43,11\%$ enthielten. Dies Ergebniss und das allgemeine Verhalten des in Alkohol unlöslichen Rückstandes liess schliessen, dass er Cyanursäure war, deren Silbersalz $43,20\%$ Silber enthält.

Condensation mittelst Chlorwasserstoffsäure.

Bei dem Versuche, Urimidobenzoylacetone darzustellen, blieben die Ausgangssubstanzen in einzelnen Fällen bei der Behandlung unverändert, meistens aber und besonders wenn das Gemisch geraume Zeit (eine Woche bis drei Monate) stehen konnte, hatten sich die ursprünglichen Materialien wenigstens theilweis zu einem in Wasser leicht löslichen Körper verbunden, der Salzsäure enthielt. In einem oder zwei Fällen kam eine Krystallabscheidung ohne alle Verdunstung der Lösung vor; die Krystalle waren wohl entwickelte rhombische Blättchen, die in der Richtung der längeren Diagonale leicht spaltbar waren. Diese Krystalle waren stark gelb; es war nicht möglich, die Substanz hinreichend umzukrystallisiren, so dass eine Analyse nicht zugänglich war. Wurde die wässrige Lösung mit Ammoniak neutralisirt, so gab sie eine reichliche Ausscheidung von feinen, weissen Schuppen vom Schmelzp. 228° , offenbar Benzoylacetone-Harnstoff. Aus dieser Reaction wurde geschlossen, dass die erst erhaltenen Krystalle das Chlorhydrat dieser Base waren, und diese Ansicht wurde bestärkt durch die Thatsache, dass die wässrige Lösung der Substanz beim Behandeln mit Platinchlorid genau dieselbe Platinverbindung lieferte, wie Benzoylacetone-Harnstoff bei der Behandlung mit Salzsäure und Platinchlorid.

0,2668 Grm. gaben bei Einäscherung 0,0655 Grm. Platin, d. h. $24,55\%$.

512 Evans: Condensationsprod. d. β -Diketone m. Harnst. etc.

Eine Verbindung aus 2 Mol. Base, 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. PtCl_4 enthält 24,90% Platin.

In den meisten Fällen schieden sich keine Krystalle von salzsaurem Benzoylacetone-Harnstoff aus, aber beim Verdunsten im Exsiccator und beim Ausziehen des Rückstandes mit kaltem Wasser und Neutralisation der so erhaltenen Lösung mit Ammoniak wurde der bei 228° schmelzende Körper gefunden, woraus hervorgeht, dass ein Theil des Benzoylacetons und des Harnstoffs auf einander gewirkt hatten. Es erwies sich diese Methode, obwohl nicht ganz zuverlässig, als die beste für die Darstellung des Benzoylacetone-Harnstoffs.

Eigenschaften des Benzoylacetone-Harnstoffs.

Die Ergebnisse der Analyse waren die folgenden:

0,1698 Grm. gaben 0,4430 Grm. CO_2 .

0,1016 Grm. gaben 12,7 Ccm. N bei 11° und 761 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$:
C	71,15	70,97 %
N	14,93	15,05 „

Ein Unfall am Apparat verhinderte bei dieser erwähnten Verbrennung die Bestimmung des Wasserstoffs; eine zweite Elementaranalyse (die für Kohlenstoff eine zu niedrige Zahl lieferte) ergab 5,59% Wasserstoff. Der theoretische Gehalt wäre 5,38%.

Benzoylacetone-Harnstoff ist löslich in Alkohol und in wässrigem Ammoniak oder in Säuren, unlöslich in Wasser. Mit Platinchlorid und Salzsäure giebt er einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Rosetten.

0,0920 Grm. gaben bei der Einäscherung 0,0226 Grm. Platin = 24,56%; die Verbindung $2\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ enthält 24,90% Platin.

Mit Silbernitrat wurde ein Niederschlag erhalten, der mit Ferrosulfat die Salpetersäurereaction gab und von dem bei Einäscherung 0,1251 Grm. an Silber 0,0237 Grm. = 18,94% ergaben. Die Verbindung aus 2 Mol. der Base und 1 Mol. Silbernitrat enthält 19,92% Silber.

Benzoylacetone-Harnstoff zeigte bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° keine andere Veränderung als die Bildung des Chlorhydrats; die Krystallform desselben war identisch mit der des

oben beschriebenen. Beim Öffnen der Röhre war kein Druck vorhanden, keine Kohlensäure gebildet; aus der sauren Lösung zog Aether nichts aus; nach Verdampfen zur Trockne und Lösung des Rückstandes in Wasser, gab Ammoniak in geringem Ueberschusse eine Fällung von Benzoylacetone-Harnstoff vom Schmelzp. 227° , der mit Platinchlorid und Salzsäure die charakteristische rosettenartige Platinverbindung lieferte. Die Thatsache, dass die Verbindung der Einwirkung von Salzsäure bei hoher Temperatur widersteht, macht es höchst wahrscheinlich, dass die dafür angenommene Formel die richtige ist.

Benzoylacetone und Guanidin.

Die Condensation von Benzoylacetone mit Guanidin wurde in ganz gleicher Weise bewirkt, wie die des letzteren mit Acetylacetone, wenn auch eine höhere Temperatur hierzu erforderlich war.

Die Einzelheiten des Verfahrens waren die folgenden:

Äquivalente Mengen von Benzoylacetone und Guanidincarbonat wurden im Oelbade in einem offenen Gefässe erhitzt. Bei einer Temperatur von 120° begann Gasentwicklung; die Gase besaßen schwach alkalische Reaction und einen ausgesprochenen Geruch nach Benzoylacetone und Acetophenon. War das Gemisch während $1\frac{1}{2}$ —3 Stunden bei einer Temperatur von 120° — 130° erhalten worden, so hörte die Gasentwicklung auf, und die Masse wurde hart, trocken und sandig. Sie war unlöslich in Wasser, löslich aber in verdünnter Salzsäure und gab nach Ammoniakzusatz eine weisse Fällung vom Schmelzp. 169° ; die Substanz wurde zwei- bis dreimal aus Alkohol umkrystallisirt, in dem sie in der Wärme sehr leicht löslich ist und aus dem sie beim Abkühlen in feinen, sandigen Körnchen ausscheidet. Der Schmelzpunkt wurde nun zu 173° gefunden.

0,1500 Grm. gaben 0,3922 Grm. CO_2 und 0,0848 Grm. H_2O .

0,1142 Grm. gaben 21,8 Ccm. N bei 7° und 751 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2$:
C	71,81	71,35 %
H	6,28	5,95 „
N	22,88	22,70 „

Diese Analyse lehrt, dass der Körper Benzoylacetone-Guanidin ist, wie erwartet war. Er verbindet sich leicht mit Metallsalzen und bildet ebenso mit Säuren Salze. Die Lösung in verdünnter Salzsäure gab mit Platinchlorid sofort eine gelbe Fällung aus mikroskopischen, strahlig gruppierten Nadeln.

0,1380 Grm. gaben bei Einäscherung 0,0845 Grm. = 25,00% Platin.

Die Verbindung, die der aus Acetylacetone-Guanidin erhaltenen analog 2 Mol. Base, 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Platinchlorid enthielt, würde 24,90% Platin besitzen, woraus sich ergibt, dass die Base auch in diesem Falle einsäurig ist. Die Lösung in Salzsäure giebt auch sofort einen voluminösen, weissen Niederschlag mit Quecksilberchlorid; eine Lösung in wenig verdünnter Salzsäure giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag, der sich beim Verdünnen löst; eine Lösung in verdünnter Salpetersäure giebt eine geringe krystallinische Fällung mit Silbernitrat. Mit Schwefelsäure bildet der Körper augenscheinlich zwei verschiedene Salze, denn wenn die letztere tropfenweis zu einer alkoholischen Lösung zugesetzt wird, so scheidet sich beim ersten Tropfen eine ansehnliche Menge einer weissen, körnigen Substanz aus, die zuerst an Masse zunimmt, sich aber allmählich löst, wenn mehr Schwefelsäure hinzugefügt wird; sobald vollständige Lösung erfolgt ist, giebt die Flüssigkeit ohne weiteren Säurezusatz bei kräftigem Schütteln einen reichlichen weissen Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

Von diesem zweiten Niederschlage gaben 0,2167 Grm. an BaSO_4 , 0,1732 Grm. = 34,54% Schwefelsäure, in Uebereinstimmung mit der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, die 34,63% Schwefelsäure enthält.

Der erste Niederschlag wurde gleichfalls analysirt, gab aber einen etwas zu hohen Gehalt an Schwefelsäure, um mit der Formel $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ zu harmoniren, wahrscheinlich dank der Gegenwart des sauren Salzes. Beim Verdampfen von Lösungen der Base in verdünnter Salz-, resp. Salpetersäure wurden in beiden Fällen feine, strahlige Nadeln erhalten, die wahrscheinlich das Salz-, resp. salpetersaure Salz der Base sind. Wurde Chromsäure zu einer Lösung der Base in Schwefelsäure hinzugefügt, so bildete sich das Chromat als gelber, krystallinischer Niederschlag in winzigen Nadeln, die in überhässlichem Wasser löslich waren.

Benzoylacetone-Guanidin löst sich beim Erwärmen in Essigsäureanhydrid und scheidet sich beim Abkühlen als weisse, krystallinische Masse aus. Nach dem Abdampfen im Wasserbad und Trocknen bei 100° wurde der Rückstand aus siedendem Benzol umkrystallisirt, aus dem er sich beim Abkühlen in Körnern und bei 146° schmelzend abschied.

0,1190 Grm. gaben 18,6 Cem. N bei 13° und 757 Mm. Druck, d. h. 18,40%, ein Zeichen, dass offenbar ein Atom Wasserstoff durch eine Acetylgruppe ersetzt wurde, für eine dem entsprechende Verbindung 18,50% N enthält.

Wenn die hier als Benzoylacetone-Guanidin bezeichnete Verbindung eine Amidogruppe enthält, so könnte sie bei Behandlung mit salpetriger Säure entweder einen viel stickstoffreicheren Körper als den ursprünglichen ergeben, oder es sollte die NH_2 -Gruppe durch die OH-Gruppe ersetzt werden, sodass Benzoylacetone-Harnstoff oder ein Isomeres entstünde. Die Eisessiglösung des Körpers gab, nachdem sie mit salpetriger Säure im Ueberschuss behandelt, dabei kühl gehalten und sodann in Wasser gegossen war, eine röthliche, etwas theerige Fällung. Beim Erhitzen dieser Mischung erfolgte vollständige Lösung und beim Wiederabkühlen fand eine reichliche Ausscheidung von mikroskopischen Krystallen statt. Diese wurden abfiltrirt und bei 105° getrocknet, wobei sie ein braunes Pulver vom Schmelzp. 205° ergaben.

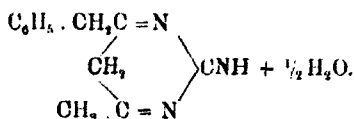
Nach der Analyse enthielt der Körper 62,4% Kohlenstoff, 4,5% Wasserstoff, 18,7% Stickstoff; eine befriedigende Formel liess sich aus diesen Zahlen nicht ableiten.

Phenacetylacetone und Guanidin.

Die mit Phenacetylacetone: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$, erlangten Resultate waren sehr unvollständig, denn alle Versuche, eine Reaction mit Harnstoff oder Thioharnstoff herbeizuführen, waren erfolglos, obwohl die alkoholischen Lösungen mit Salzsäure und Schwefelsäure Monate lang stehen gelassen wurden. Im Falle des Guanidins ergab dagegen die gewöhnliche Methode (Erhitzen des Diketons mit Guanidincarbonat) befriedigende Resultate.

Die Gasentwicklung begann in diesem Falle bei 65° ,

schritt aber unter 100° nicht lebhaft vor, sodass das Gemisch während 3 Stunden auf 115° — 120° erhalten wurde, nach welcher Zeit die Gasentwicklung beendet war. Die bleibende sandige Masse wurde aus Alkohol umkrystallisirt, in dem sie in der Wärme fast unbegrenzt löslich ist und aus dem sie sich beim Abkühlen in nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 108° ausscheidet. Der Analyse nach ist dieser Körper Phenacetylaceton-Guanidin mit einem halben Molekül Wasser.



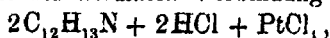
0,1804 Grm. gaben 0,4572 Grm. CO_2 und 0,1118 Grm. H_2O .
0,1679 Grm. gaben 28,6 Cem. N bei 10° und 753 Min. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:
C	69,12	69,23 %
H	6,89	6,73 „
N	20,21	20,19 „

Diese Verbindung war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Säuren.

Mit Platinchlorid gab die Salzsäurelösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der, je nach der Menge des anwesenden Platinchlorids, in seiner Zusammensetzung wechselte; war die Base gegenüber dem Platinchlorid in beträchtlichem Ueberschusse, so gaben 0,0815 Grm. Niederschlag 0,0172 Grm. oder 21,10 % Platin. War verhältnissmässig mehr Platinchlorid zugegen, so gaben 0,1627 Grm. Niederschlag 0,0407 Grm. oder 25,02 %, und als ein bedeutender Ueberschuss von Platinlösung vorhanden war, so gaben 0,1250 Grm. Niederschlag 0,0325 Grm. oder 26,00 % Platin.

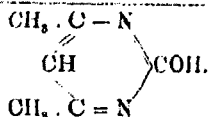
Es handelt sich offenbar um Mischungen von zwei oder mehr Verbindungen; keine der erhaltenen analytischen Daten aber stimmen mit der normalen Verbindung



die 24,11 % Platin enthält, überein.

Zufolge der Schwierigkeit der Darstellung des Phenacetylacetons wurden weitere Untersuchungen über das Verhalten dieser Verbindung nicht angestellt.

Die Untersuchung der gewonnenen Condensationsprodukte konnte nicht so weit fortgesetzt werden, dass ihre Structur definitiv festgestellt ist¹⁾, so dass die oben gegebenen Formeln nur relativen Werth beanspruchen. So kann z. B. Acetylaceton-Harnstoff entweder als Carbonylverbindung, entsprechend der bereits gegebenen Formel, betrachtet werden oder aber als Hydroxylderivat des Dimethylpyrimidins, gemäss der Formel



Dasselbe kann von den Guanidin- und Thioharnstoffverbindungen gesagt werden. Die Bildung der Metallsalze wird vielleicht besser durch die Hydroxyl (resp. SH, NH₂) enthaltenden Formeln erklärt. Den Urimidoverbindungen kann ebenfalls eine andere Formel zugeschrieben werden; ihre leichte Zersetzlichkeit aber, besonders die Leichtigkeit, mit der das Diurimido-Acetylaceton in Acetylaceton-Harnstoff übergeht, harmonirt am besten mit der oben dafür aufgestellten Formel.

Leipzig, Laboratorium von Prof. E. von Meyer, im Juli 1893.

¹⁾ Auf brieflich Hrn. Prof. von Meyer geäusserten Wunsch des Hrn. Prof. Anschütz, der im Zusammenhange mit seiner Arbeit über die Condensation des Benzils mit Harnstoff das Acetylaceton in ähnlicher Richtung zu untersuchen begonnen hat, habe ich einige bereits angefangene Versuche über die Oxydationsprodukte von Acetylaceton-Harnstoff unterbrochen und von dem weiteren Studium der Structur dieser Körper Abstand genommen.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium
von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

56. Analyse des Alexeiew'schen schwefelhaltigen Wassers
einer in der Nähe der Stadt Samara gelegenen Mineralquelle;

von

Nicolaus Saytzeff.

Etwa 20 Werst von der Stadt Samara und 5—6 Werst von Schmischlaewka (der ersten Eisenbahnstation auf der Bahn Samara-Orenburg) liegt der Ort Alexeiewsk. In der Umgegend des letzteren, am Ufer des Flusses Samarka, entspringt eine Schwefelquelle, deren Wasser zwar seit ziemlicher Zeit zu balneologischen Zwecken verwendet wird, jedoch bis jetzt noch nicht analysirt worden ist. — Auf das Ersuchen des Verwalters der Alexeiew'schen Mineralwasserquellen, des Arztes W. A. Gornitsch, unternahm ich eine Analyse dieses Wassers unter unmittelbarer Controle und Leitung meines Vaters, Prof. A. Saytzeff.

Die Umgegend von Alexeiewsk ist im Jahre 1867 von Prof. P. W. Eremeieff¹⁾ genau untersucht worden. Derselbe beschreibt folgendermassen die Aufeinanderfolge der Gesteinsarten von unten aufwärts.

a) Der erste, am Wasser liegende Abhang des rechten Ufers der Samarka, $1\frac{1}{2}$ —2 russische Faden hoch, besteht aus dichten leberbraunfarbigen Kalksteinen und Mergeln, welche so stark mit Naphta durchtränkt sind, dass sie bei einem schwachen Hammerschlage einen Geruch nach Naphta von sich geben. Die allgemeine Mächtigkeit derselben ist 2 russische Faden, die der einzelnen Schichten ca. 1 Werschok und darüber. Dasselbst befindet sich gediegener Schwefel in Form von Krystallen und Körnern, die im Kalkstein eingesprengt sind. Aus denselben Felsarten entspringen, höchst wahrscheinlich, auch viele in die Samarka mündende Schwefelquellen.

¹⁾ Russisches Berg-Journal 1867, 1, Nr. 3, S. 482—485.

b) Die zweite Abstufung des Ufers wird gebildet aus Gypsschichten, die mit dünnen Schichten von weissem Mergel abwechseln. Die Mächtigkeit der Gypsschichten schwankt zwischen 2 und 4 Faden.

Höher als der Gyps sind auf den Flussufern keine Entlösungen mehr vorhanden. Diese letzteren kann man noch beobachten an den Wänden trichterförmiger Vertiefungen, die zahlreich in der Umgebung des Ortes zerstreut sind. In diesen Vertiefungen zeigen sich, nach Prof. Eremieeff, die Schichten, die auf den Schichten a und b gelegen sind. Den Boden und die ersten Abstufungen der Vertiefungen, ca. 5 Faden hoch, bilden Gypse, die mit weissen Mergeln abwechseln. Diese Gebirgsarten stellen entweder die horizontalen Verlängerungen der am Flusse Samarka gelegenen Gypse dar (b), oder liegen unmittelbar auf denselben. Die Gypse sind bedeckt mit bräunlich-grauen Kalksteinen und Mergeln, welche mit Naphta und Schwefel (c) durchtränkt und nicht unter $4\frac{1}{2}$ Faden mächtig sind. Darüber liegt ein röthlichweisser, homogener und harter Kalkstein (d) in Schichten von 1 Werschock Dicke; die allgemeine Mächtigkeit dieser Schichten ist $2\frac{1}{2}$ russische Ellen. Oberhalb der Schichten (d) finden sich Lager eines körnigen und aderigen Gypses, 4 Faden mächtig und von blassröthlicher Farbe. Ueber diesem Gyps ist ein Lager von weichem, grünlich-graunem, sandigen Kalkstein von der Stärke 1 russischen Elle. Endlich, am obersten Theile der Wände dieser Vertiefungen, direct unter der aufgeschlämmten Schicht, ist ein aus dünnen Schichten bestehender bräunlich grauer Sandstein wahrzunehmen.

Das Mineralwasser, welches zur Untersuchung zugesandt wurde, war von W. Gornitsch aus der Quelle am 9. October 1889 bei $+10^{\circ}$ Lufttemperatur, während einer hellen und trocknen Witterung genommen worden. Die Füllung der Flaschen wurde unmittelbar unter dem Wasser ausgeführt, und die Gefässe sind dann sofort fest verkorkt und luftdicht verschlossen worden.

Das Mineralwasser ist in frischem Zustande vollkommen farblos und durchsichtig, besitzt einen starken Schwefelwasserstoffgeruch, sehr schwach salzigen Geschmack und schwach saure Reaction. Die Temperatur des Wassers in der Quelle

selbst beträgt +9,3°, welche Bestimmung ich persönlich am 10. August 1889 gemacht habe.

Das spec. Gew. des Wassers betrug bei

$$14^{\circ} = \frac{785,99}{784,59} = 1,00141.$$

Beim Aufbewahren des Wassers in einer nicht ganz sorgfältig verkorkten und luftdicht verschlossenen Flasche verliert sich allmählich der Schwefelwasserstoffgeruch und das Wasser wird trübe, in Folge von sich abscheidendem Schwefel und sehr geringer Menge eines flockigen, schwärzlichen Niederschlages.

Zur Bestimmung der Bestandtheile des Wassers benutzte ich das von R. Fresenius in der 6. Auflage seines Werkes „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“, 1877—1887, 2. Bd., S. 184—240 beschriebene Verfahren. Die zu den Analysenberechnungen benutzten Atomgewichtszahlen der chemischen Elemente sind aus dem Werke von L. Meyer und K. Seubert: „Die Atomgewichte der Elemente, 1883“ genommen.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

1. 899,5 Grm. Wasser gaben 0,069285 Grm. Chlorsilber. Ein besonderer, mit 6079,5 Grm. Wasser nach Fresenius (S. 113, § 209) vorgenommener Versuch zeigte, dass im Wasser weder Brom, noch Jod vorhanden ist.
2. 5264 Grm. Wasser gaben 0,0730 Grm. SiO_2 .
3. 5264 Grm. Wasser gaben 0,0570 Grm. Fe_2O_3 .
4. 1257 Grm. Wasser gaben 3,6195 Grm. BaSO_4 .
5. 5264 Grm. Wasser gaben 3,7474 Grm. CaO .
6. 5264 Grm. Wasser gaben 1,0159 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
7. 1257 Grm. Wasser gaben 0,1427 Grm. $\{\text{KCl} + \text{NaCl}\}$, aus denen 0,0545 Grm. K_2PtCl_6 erhalten wurden.
8. 558,05 Grm. Wasser verlangten bei unmittelbar-m Titriren 50,3 Cem. Jodlösung mit einem Gehalt von 0,001205 Grm. J in 1 Cem.
9. 771,18 Grm. Wasser verlangten, nachdem sie mit Chlorcadmium gefällt waren, beim Titriren 5 Cem. Jodlösung mit einem Gehalt von 0,00205 Grm. J in 1 Cem.
10. 424,27 Grm. Wasser gaben 1,0580 Grm. im Exsiccator getrockneten Rückstandes, der 0,0478 Grm. CO_2 enthielt.
11. 366,58 Grm. Wasser gaben 0,7475 Grm. bei 180° getrockneten Rückstandes.
12. 366,88 Grm. Wasser gaben 0,7700 Grm. mit Schwefelsäure geglähten Rückstandes. (Fresenius, S. 206, § 209.)

Saytzeff: Analyse d. Alexeïew'schen schwefelh. Wassers. 521

Aus diesen Analysenresultaten wird für 10000 Theile des Mineralwassers berechnet:

1. 0,1905 Grm. Cl.
2. 0,1387 Grm. SiO₂.
3. 0,1023 Grm. Fe₂O₃.
4. 9,8819 Grm. SO₂.
5. 7,1191 Grm. CaO.
6. 0,4184 Grm. Mg.
7. 0,133118 Grm. KCl = 0,08411 Grm. K₂O u. 1,0024 Grm. NaCl =

0,5320 Grm. Na₂O

8. 0,1354 Grm. H₂S.
9. 0,0654 Grm. S₂O₃ = 0,1036 Grm. Na₂S₂O₃.
10. 1,1264 Grm. CO₂.
11. 20,3745 Grm. trockner Rückstand.
12. 20,9908 Grm. trockner Rückstand, mit Schwefelsäure gegläht.

Wenn man die Basen und Säuren als Salze vertheilt, so findet man, dass in 10000 Thln. des Mineralwassers in Grammen enthalten ist:

An Kaliumsulfat . . .	0,1556 Grm.
„ Natriumsulfat . . .	1,1302 „
„ Natriumthiosulfat . . .	0,1036 „
„ Calciumsulfat . . .	13,5843 „
„ Calciumcarbonat . . .	2,7287 „
„ Magniumsulfat . . .	1,7706 „
„ Chloriummagnium . . .	0,2550 „
„ Kieselsäure . . .	0,1387 „
„ Eisenoxyd . . .	0,1083 „
In Summa	19,9750 Grm.
„ Schwefelwasserstoff .	0,1354 „

Die unmittelbare Bestimmung des Trockenrückstandes gab 20,3745 Grm.

Rechnet man die Basen auf Sulfate um und addirt man die Kieselsäure und Eisenoxyd dazu, so erhält man folgendes Resultat:

Kaliumsulfat . . .	0,1556 Grm.
Natriumsulfat . . .	1,2177 „
Magniumsulfat . . .	2,0930 „
Calciumsulfat . . .	17,2950 „
Kieselsäure . . .	0,1387 „
Eisenoxyd . . .	0,1083 „

In Summa 21,0083 Grm.

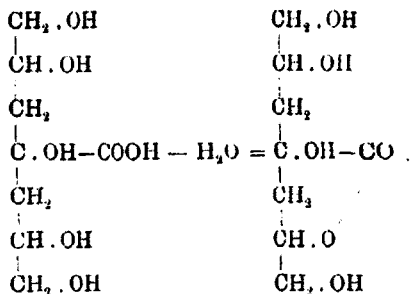
Directe Bestimmung des mit H₂SO₄ geglähten Rückstandes gab 20,9908 Grm.

57. Ueber die Oxydation der Diallyloxalsäure mit Kaliumpermanganat;

von

Sergius Fokyn.

Die Oxydation der Diallyloxalsäure mit Salpetersäure, von P. Bulitsch¹⁾ ausgeführt, hat bewiesen, dass dieselbe, gleich den anderen ungesättigten Säuren, die Eigenschaft besitzt, eine Oxyssäure mit derselben Zahl Kohlenstoffatome zu bilden. Die resultirende Oxyssäure giebt, da sie ein alkoholisches Hydroxyl in der γ -Stellung besitzt, ein Lacton:



War einmal die Bildung dieses Lactons bei der Oxydation der Diallyloxalsäure mit Salpetersäure constatirt, so musste dessen Bildung auch bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Diallyloxalsäure erwartet werden. Zwar hatten die früheren Versuche von E. Schatzky²⁾ negative Resultate gegeben; jedoch konnte man vermuthen, dass das in den Produkten der Reaction befindliche Lacton von Schatzky einfach unbemerkt geblieben ist. Deshalb stellte ich von Neuem einige Versuche über die Oxydation der Diallyloxalsäure mit Kaliumpermanganat an.

Die Diallyloxalsäure wurde durch verdünnte wässrige Aetzkaliölösung in ihr Kaliumsalz verwandelt, und die neutrale Lösung desselben mit 1 procentiger Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Die Quantität von KMnO_4 , bei den verschiedenen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 65.

²⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 17, 81.

Versuchen wurden so berechnet, dass auf 1 Mol. Diallyloxalsäure 2—3 Atome Sauerstoff genommen wurden.

Die wässrige Permanganatlösung wurde tropfenweise zu der stark abgekühlten Lösung des Kaliumsalzes gegossen; hierbei beobachtet man momentane Entfärbung. Selbst nachdem die ganze Quantität $KMnO_4$ hinzugefügt war, konnte man keine violette Färbung der Lösung wahrnehmen. Das Gemisch wurde bis zum anderen Tage stehen gelassen, darnach vom Bodensatz abfiltrirt. Das Auswaschen der Manganoxyde geschah ohne Erwärmen. Die erhaltene Lösung wurde mit Kohlensäure behandelt und ein Theil dieser Lösung durch Abdestilliren auf neutrale Produkte geprüft. Da solche nicht gefunden wurden, so wurde der Rest von der Destillation mit dem der Destillation nicht unterworfenen Theile vereinigt und alles zusammen zuerst über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade eingedampft.

Flüchtige Säuren. — Die auf ein kleines Volum eingedampfte Lösung wurde mit einem geringen Ueberschuss Schwefelsäure behandelt, das Gemisch der Destillation unterworfen und das Destillat mit Bleicarbonat neutralisirt. Die concentrirte, wässrige Lösung des Bleisalzes, in den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt, schied nach einiger Zeit das Bleisalz in nadelförmigen Krystallen aus. Diese wurden mit Papier abgepresst und in einem Exsiccator getrocknet. Die Analyse zeigte, dass dasselbe ameisensaures Blei ist.

0, 4475 Grm. Substanz gaben 0,4555 Grm. $PbSO_4$.

Gefunden:		Berechnet für $(HCO_2)_2Pb$:
Pb	69,54	69,69 %.

Ausser Ameisensäure war keine andere flüchtige Säure aufzufinden.

Nichtflüchtige Säuren. — Der Rückstand von der Destillation wurde mit Aether so lange behandelt, bis der Aether nichts mehr auszog. Die Aetherauszüge enthalten eine geringe Menge der nicht veränderten Diallyloxalsäure nebst Ameisen- und Oxalsäure. Die Ameisensäure wurde durch wiederholtes Abdampfen der wässrigen Lösung und die Oxalsäure durch $CaCO_3$ entfernt. Das in der wässrigen Lösung zurückgebliebene Salz gab bei der Analyse Zahlen, welche auf diallyloxalsaures Calcium stimmen.

524 Fokyn: Oxydat. d. Diallyloxals. m. Kaliumpermanganat.

0,1140 Grm. des Salzes, die bei 115° getrocknet waren, gaben 0,0440 Grm. CaSO_4 .

	Gefunden:	Berechnet für $\{(\text{C}_8\text{H}_8)_2, \text{C.OH.COO}\}_2, \text{Ca}$:
Ca	11,34	11,42 %.

Die Lösung, aus welcher alle Diallyloxalsäure durch Ausziehen mit Aether entfernt war, wurde auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Das alkoholische Filtrat vom Kaliumsulfat wurde, nach Abdestilliren des Alkohols, behufs Entfernung der Oxalsäure in wässriger Lösung mit PbCO_3 , so lange behandelt, bis eine Probe mit H_2S die Gegenwart von Blei in der Lösung zeigte. Der Niederschlag wurde in verdünnter Salzsäure aufgelöst, darauf diese Lösung mit H_2S behandelt und, nach Abscheidung des PbS , zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des H_2S wurde die Flüssigkeit mit CaCO_3 neutralisirt. Der erhaltene Niederschlag von kohlensaurem und oxalsaurem Calcium wurde mit verdünnter Essigsäure behandelt, und der ungelöste Theil davon bei 110° getrocknet. Die Analyse des oxalsauren Calciums gab folgende Resultate:

0,1180 Grm. des Salzes gaben 0,1090 Grm. CaSO_4 .		
	Gefunden:	Berechnet für $(\text{C}_2\text{O}_4, \text{Ca} + \text{H}_2\text{O})$:
Ca	27,1	27,89 %.

In das Filtrat von PbCO_3 wird H_2S eingeleitet, das PbS abfiltrirt und die Auflösung auf dem Wasserbade stark eingedampft. Um den so erhaltenen Rückstand von anorganischen Bestandtheilen zu befreien, wird er mit absolutem Alkohol behandelt, und die alkoholische Lösung so lange mit trockenem Aether versetzt, bis zusammen mit den Salzen auch ein Theil des Produktes selbst sich niederschlägt.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols und des Aethers wurde eine syrupartige Flüssigkeit erkaltet, welche, nach der Quantität zu urtheilen, das Hauptprodukt der Oxydation vorstellt. Das erhaltene Produkt ist sehr ähnlich dem Tetraoxyoctolacton, welches bei der Oxydation der Diallyloxalsäure mit HNO_3 entsteht. Es löst sich gleichfalls sehr gut in Wasser und Alkohol und ist fast unlöslich in Aether. Die Farbe ist dunkelbraun, aber beim Kochen mit Thierkohle geht dieselbe in eine schwach gelbe über. Das Verhalten

unseres Produktes zu Reagentien ist jedoch etwas verschieden von dem Verhalten des Tetraoxyoctolactons von P. Bulitsch. Mit Baryum-, Calcium- und Bleicarbonat z. B. tritt es nur theilweise in Reaction. Die vollständige Neutralisation des Produktes wird nur durch Einwirkung der Hydroxyde erzielt. Die weiteren Untersuchungen des Produktes zeigten, dass dasselbe keine homogene Substanz, sondern ein Gemenge des Tetraoxyoctolactons $C_8H_{14}O_8$ und der Lactonsäure $C_7H_{10}O_6$ ist. Zur Trennung dieser Körper von einander benutzten wir die Eigenschaft der Lactonsäure, mit Aetzkalk ein in Wasser schwer lösliches Salz zu geben.

Das mit Aetzkalk behandelte Produkt wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, alsdann, nach Erkalten, mit Wasser versetzt, und das abgeschiedene Salz der Lactonsäure abfiltrirt. Das Filtrat wurde eingedampft, und die concentrirte Lösung des in ihr enthaltenen Salzes einer fractionirten Fällung mit Alkohol unterworfen. Das auf solche Weise erhaltene Calciumsalz der Säure wurde noch in wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Stehen der Lösung des Salzes im Exsiccator krystallisirte es in warzigen Aggregaten aus. Die Krystalle wurden von der Lösung abfiltrirt und mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlauge, die keine Krystalle mehr ausscheiden, enthalten ein Gemenge von Salzen des Lactons $C_8H_{14}O_8$ und der Lactonsäure $C_7H_{10}O_6$.

Noch bequemer lässt sich das Lacton von der Lactonsäure trennen durch Behandeln des Produkts mit Baryum- und Calciumcarbonat. Zu einer wässrigen Lösung des Produkts wird unter gelindem Digeriren Baryumcarbonat so lange hinzugefügt, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört. Das Filtrat wird bis zur Bildung eines durchsichtigen Häutchens eingedampft und alsdann, behufs Fällung des gebildeten Baryumsalzes, mit Alkohol und Aether behandelt. Der nicht angegriffene Theil ist jedoch noch kein reines Tetraoxyoctolacton; nur ein mehrfaches Wiederholen dieser Behandlung mit $BaCO_3$ liefert schliesslich ein reines Produkt.

Alle mit Alkohol und Aether gefällten Baryumsalze werden vereinigt, in Wasser gelöst und mit Oxalsäure zersetzt. Die überschüssige Oxalsäure wird mit $PbCO_3$ entfernt, und

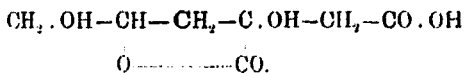
das Blei aus der Lösung mit H_2S gefällt. Nachdem die so erhaltene Lactonsäure, wie früher gezeigt, mit Alkohol und Aether von den unorganischen Beimengungen gereinigt worden ist, stellt man ihr schwer lösliches Calciumsalz dar. Die Mutterlauge von letzterem enthält noch eine geringe Menge eines nicht krystallinischen Salzes.

Lactonsäure $C_7H_{10}O_6$. Um dieselbe im reinen Zustande zu erhalten, wurde auf folgende Weise verfahren: Das sorgsam ausgewaschene Calciumsalz wurde in einen Kolben gebracht, mit Wasser übergossen, erwärmt und dazu Essigsäure tropfenweise zugefügt, bis sich das Salz vollständig auflöste. Zur Zersetzung des Calciumsalzes wird Oxalsäure zugefügt, der Niederschlag von Calciumoxalat abfiltrirt, und das Filtrat durch Abdampfen von Essigsäure befreit. Die überschüssige Oxalsäure wird mit $PbCO_3$, das aufgelöste Blei mit H_2S entfernt. Nach dem Eindampfen der Lösung der Lactonsäure werden die anorganischen Beimengungen mit Alkohol und Aether gefällt. Auf solche Weise erhält man eine vollkommen reine Säure als gelblichen, sauer schmeckenden Syrup. Zur Analyse wurde sie bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Analysen mit Präparaten aus verschiedenen Portionen des Calciumsalzes ergaben folgende Resultate:

1. 0,1470 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO 0,2380 Grm. CO_2 und 0,0710 Grm. H_2O .
2. 0,1495 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO 0,2417 Grm. CO_2 und 0,0740 Grm. H_2O .
3. 0,1730 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO 0,2870 Grm. CO_2 und 0,0850 Grm. H_2O .

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.	3.	$C_7H_{10}O_6$:
C 41,15	44,15	43,82	44,21 %
H 5,37	5,49	5,45	5,26 „

Wahrscheinlich kommt dieser Säure die folgende Formel zu:



Das Calciumsalz bildet sich durch Einwirkung von $Ca(OH)_2$ und stellt eine in Wasser sehr schwer lösliche Substanz dar. Das Reinigen dieses Salzes geschieht durch

Auflösen in warmem Wasser, Abfiltriren von den unlöslichen Beimengungen und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade fast zur Trockne. Das Salz wird sodann auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen. Da jedoch bei diesem Verfahren sehr viel Wasser nöthig ist, so erscheint das Behandeln des Salzes mit wenig verdünnter Essigsäure viel zweckmässiger. In diesem Fall wird das Salz in einen Kolben gebracht, mit Wasser übergossen und tropfenweise Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt. Unter diesen Bedingungen löst sich das Salz nicht auf und kann somit von etwa beigemengtem CaCO_3 befreit werden. Die Analysen dieses Salzes (nach dem Trocknen bei 120°) ergaben folgende Resultate:

1. 0,2810 Grm. des Salzes gaben 0,1545 Grm. CaSO_4 .
2. 0,2035 Grm. des Salzes gaben 0,1150 Grm. CaSO_4 .
3. 0,3640 Grm. des Salzes gaben 0,2080 Grm. CaSO_4 .
4. 0,2430 Grm. des Salzes gaben 0,1340 Grm. CaSO_4 .
5. 0,1670 Grm. des Salzes gaben beim Verbrennen mit PbCrO_4 u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2025 Grm. CO_2 und 0,0675 Grm. H_2O .
6. 0,2195 Grm. des Salzes gaben 0,2690 Grm. CO_2 u. 0,0905 Grm. H_2O .
7. 0,1130 Grm. des Salzes gaben 0,0610 Grm. CaSO_4 u. 0,1135 Grm. des nämlichen Salzes gaben beim Verbrennen 0,1400 Grm. CO_2 und 0,0452 Grm. H_2O .

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	—	—	—	—	33,07	33,42	33,64 %
H	—	—	—	—	4,49	4,58	4,16 „
Ca	16,17	16,62	16,72	16,22	—	—	15,88 „

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Ca}$:

C	34,15 %
H	4,07 „
Ca	16,26 „

Die 7. Analyse ist mit einem Calciumsalze ausgeführt, das mit Essigsäure gereinigt wurde.

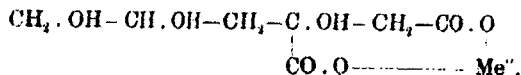
Das Baryumsalz, durch Einwirkung von Aetzbaryt auf die Säure unter Erwärmen dargestellt, ist eine gummiartige Masse von gelblicher Farbe. In ganz trockenem Zustande lässt es sich leicht zu einem Pulver zerreiben. Vor der Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet.

528 Fokyn: Oxydat. d. Diallyloxals. m. Kaliumpermanganat.

1. 0,2480 Grm. des Salzes gaben 0,1665 Grm. BaSO₄.
2. 0,2790 Grm. des Salzes gaben 0,1885 Grm. BaSO₄.
3. 0,2195 Grm. des Salzes gaben 0,1480 Grm. BaSO₄; 0,1925 Grm. desselben Salzes gaben beim Verbrennen mit einem Gemisch von PbCrO₄ mit K₂Cr₂O₇, 0,1875 Grm. CO₂ und 0,0540 Grm. H₂O.
4. 0,1855 Grm. des Salzes gaben 0,1260 Grm. BaSO₄; 0,1807 Grm. desselben Salzes gaben 0,1625 Grm. CO₂ und 0,0510 Grm. H₂O.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	C ₇ H ₁₀ O ₇ Ba:
C	—	—	23,73	24,49	24,48 %
H	—	—	3,11	3,13	2,91 „
Ba	39,48	39,73	39,65	39,93	39,94 „

Die Formel dieser untersuchten Salze kann auf folgende Weise ausgedrückt werden:



Das Verhalten dieser Säure zu Calcium- und Baryumcarbonat bestätigt noch mehr die Ansicht, dass sie eine Lactonsäure ist. Setzt man zu der wässrigen Lösung der Säure in der Kälte BaCO₃, so tritt eine lebhaftere Entwicklung vom CO₂ ein. Hat dieselbe aufgehört, so wird die Flüssigkeit vom BaCO₃ abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Aus der concentrirten Lösung wird das Salz mit Alkohol gefällt und auch mit Alkohol ausgewaschen. Die Analysen dieses Salzes (nach dem Trocknen bei 120°) ergaben folgende Resultate:

1. 0,2115 Grm. des Salzes gaben 0,0975 Grm. BaSO₄.
2. 0,2100 Grm. des Salzes gaben 0,0990 Grm. BaSO₄ (von einer anderen Bereitung).

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	(C ₇ H ₉ O ₆) ₂ Ba:
Ba	27,06	27,70	26,60 %

Der Versuch, ein Salz der einbasischen Lactonsäure durch Einwirkung von verdünnter Aetzkallilösung auf die alkoholische Lösung der Säure zu erhalten, misslang. Dagegen wurde hierbei, nach der Menge des in Reaction getretenen Aetzkalis, das Molekulargewicht bestimmt. Eine titrirte Lösung von KOH wurde so lange hinzugegossen, bis die Färbung der Flüssigkeit mit Phenolphthaleïn nicht mehr schwand.

Fokyn: Oxydat. d. Diallyloxals. m. Kaliumpermanganat. 529

Zu 0,3315 Grm. der bei 100° getrockneten Säure wurden verbraucht 12,3 Cem. Aetzkalklösung mit dem Titer 0,01114 Grm. Kalium.

	In Reaction eingegangenes	Berechnet für
	Kalium:	$C_8H_{14}O_6$:
K	41,83	41,05 %.

Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht der Säure zu 188,70; die theoretische Zahl = 190.

Tetraoxyoctolacton $C_8H_{14}O_6$. Dieses Lacton ist in reinem Zustande ein Syrup von süßem Geschmack. Zur Analyse desselben wurden auf verschiedene Weise gereinigte Portionen genommen.

1. 0,1525 Grm. Lacton, welches durch Zersetzen des krystallinischen Calciumsalzes mit Oxalsäure dargestellt und bei 100° getrocknet war, gaben beim Verbrennen mit CuO 0,2620 Grm. CO_2 und 0,0900 Grm. H_2O .

2. 0,2045 Grm. Lacton, das nach oben beschriebenem Verfahren aus dem Produkte der Oxydation durch Einwirkung von $BaCO_3$ abgetrennt war, gaben beim Verbrennen mit CuO 0,3465 Grm. CO_2 und 0,1290 Grm. H_2O .

3. 0,2315 Grm. desselben Lactons gaben 0,3940 Grm. CO_2 und 0,1435 Grm. H_2O .

	Gefunden :			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_8H_{14}O_6$:
C	46,85	46,21	46,41	46,61 %
H	6,56	7,00	6,89	6,78 „.

Das Calciumsalz, bei verschiedenen Reinigungsarten des Produktes erhalten, gab nach dem Trocknen bei 120° folgende Resultate:

1. 0,3870 Grm. des Salzes gaben 0,1170 Grm. $CaSO_4$.
 2. 0,4500 Grm. des Salzes gaben 0,1295 Grm. $CaSO_4$.
 3. 0,1610 Grm. des Salzes gaben 0,0450 Grm. $CaSO_4$ u. 0,1880 Grm. desselben Salzes gaben beim Verbrennen mit einem Gemisch von $PbCrO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ 0,2715 CO_2 und 0,1070 Grm. H_2O .

4. 0,2125 Grm. des Salzes gaben 0,0610 Grm. $CaSO_4$ u. 0,1600 Grm. desselben Salzes gaben beim Verbrennen 0,2315 Grm. CO_2 u. 0,0900 Grm. H_2O .

5. 0,4485 Grm. des Salzes gaben 0,1225 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:					Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	5.	$(C_8H_{16}O_7)_2Ca$:
C	—	—	39,40	39,45	—	39,51 %
H	—	—	6,38	6,25	—	6,17 „
Ca	8,89	8,46	8,28	8,44	8,12	8,28 „.

Das Calciumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser:

- 0,4180 Grm. des Salzes, welches im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet war, verloren bei 120° 0,0910 Grm. Wasser.
- 0,2540 Grm. des Salzes verloren bei 120° 0,0180 Grm. Wasser.

Gefunden:		Berechnet für	
1.	2.	(C ₈ H ₁₅ O ₇) ₂ Ca + 2H ₂ O:	
H ₂ O	7,41	7,09	6,89 %.

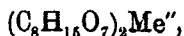
Das Baryumsalz, beim Behandeln des Lactons mit Ba(OH)₂ erhalten, stellt eine gelblich glasartige, hygroskopische Masse dar. Schmilzt bei 84°. Nach dem Trocknen bei 120° ergaben die Analysen folgende Resultate:

- 0,2895 Grm. des Salzes gaben 0,1170 Grm. BaSO₄; 0,1780 Grm. desselben Salzes gaben beim Verbrennen mit einem Gemisch von PbCrO₃ und K₂Cr₂O₇ 0,2125 Grm. CO₂ und 0,0882 Grm. H₂O.
- 0,8585 Grm. des Salzes gaben 0,1440 Grm. BaSO₄; 0,2005 Grm. desselben Salzes gaben 0,2890 Grm. CO₂ und 0,0965 Grm. H₂O.
- 0,2570 Grm. des Salzes gaben 0,1035 Grm. BaSO₄.

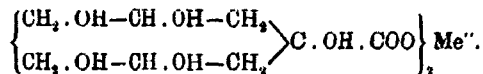
Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	3.	(C ₈ H ₁₅ O ₇) ₂ Ba:
C	32,56	32,51	—	32,93 %
H	5,51	5,34	—	5,17 „
Ba	23,76	23,82	23,68	23,50 „

Das Baryumsalz enthält kein Krystallwasser.

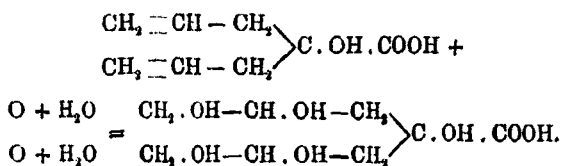
Das Baryumsalz, sowie das Calciumsalz, die bei 120° getrocknet sind, haben also die Zusammensetzung



und haben die Formel:

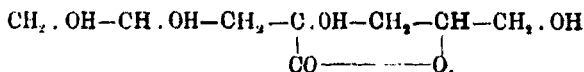


Also erfolgt bei der Oxydation der Diallyloxalsäure, auf Kosten zweier Doppelbindungen, eine directe Addition von vier Hydroxylgruppen:



Fokyn: Oxydat. d. Diallyloxals. m. Kaliumpermanganat. 531

Diese Säure kann jedoch in freiem Zustande nicht existiren; sie verliert 1 Mol. Wasser auf Kosten des Carboxylhydroxyls und des alkoholischen, in der γ -Stellung befindlichen Hydroxyls und geht in Tetraoxyoctolaton über:



Was das nicht krystallinische, oben genannte Calciumsalz betrifft, so wurden bei der Analyse der verschiedenen Portionen derselben, welche bei den verschiedenen Reinigungsverfahren des Produktes erhalten waren, nach dem Trocknen bei 120° folgende Resultate erhalten:

1. 0,3930 Grm. des Salzes gaben 0,1260 Grm. CaSO_4 ; 0,1935 Grm. desselben Salzes gaben beim Verbrennen mit einem Gemisch von PbCrO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2720 Grm. CO_2 und 0,1120 Grm. H_2O .

2. 0,8670 Grm. des Salzes gaben 0,1355 Grm. CaSO_4 ; 0,2110 Grm. desselben Salzes gaben beim Verbrennen 0,2875 Grm. CO_2 und 0,1145 Grm. H_2O .

3. 0,4090 Grm. des Salzes gaben 0,1430 Grm. CaSO_4 .

4. 0,2810 Grm. des Salzes gaben 0,1160 Grm. CaSO_4 .

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_7)_2\text{Ca}$:
C	38,38	37,20	—	—	39,51 %
H	6,43	6,08	—	—	6,17 „
Ca	9,43	10,85	10,26	12,17	8,23 „

Die aus dem Calciumsalze mit dem Calciumgehalt von 9,43% abgeschiedene Säure gab folgende Resultate:

0,2005 Grm. Säure, bei 100° getrocknet, gaben beim Verbrennen mit CuO 0,3405 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O .

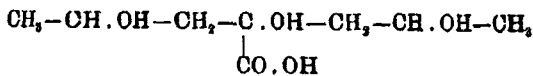
	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$:
C	46,31	46,61 %
H	7,12	6,78 „

Betrachtet man die Zusammensetzung der Säure aus der Portion des Calciumsalzes mit dem geringsten Calciumgehalt, und erwägt man, dass mit der Vergrößerung des Calciumgehaltes der Kohlenstoffgehalt sich vermindert und endlich,

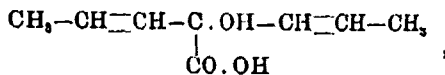
Diallyloxalsäure mit HNO_3 unter den von P. Bulitsch angegebenen Bedingungen. Das so erhaltene Tetraoxyoctolacton gab durch Behandeln mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ein unlösliches Salz, während das Bleisalz unseres Lactons sich in Wasser auflöst. Bei der Einwirkung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werden basische, von Bulitsch beschriebene Salze erhalten.

Somit kommen wir zu dem Schlusse, dass bei der Oxydation der Diallyloxalsäure unter verschiedenen Bedingungen: vermittelt KMnO_4 , oder mit HNO_3 , zwei isomere Lactone erhalten werden. Auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse über Diallyloxalsäure ist es möglich, die Beimengung einer isomeren Säure anzunehmen; darum kann man die folgende wahrscheinliche Erklärung der Bildung isomerer Tetraoxyoctolactone geben.

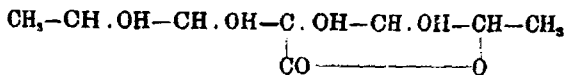
Bei der Einwirkung der HNO_3 erleidet wahrscheinlich die Diallyloxalsäure eine Hydratation und Dehydratation, und die bei der Hydratation entstehende Säure:



gibt durch Dehydratation eine Verbindung von folgender Formel:



d. h. die Ausscheidung von Wasser geschieht in einer anderen Richtung, als die Aufnahme desselben. Diese Säure gibt nun ein Lacton, welches dem unsrigen isomer ist:



Zur Kenntniss der β -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzp. 216° und von deren Derivaten;

von

S. Robertson.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von R. Schmitt und E. Burkard wurde durch Erhitzen von trockenem β -Naphtholnatrium mit flüssiger Kohlensäure im Autoclaven bei 270° — 280° eine β -Naphtholcarbonsäure dargestellt vom Schmelzp. 216° . Die bezüglichen Arbeiten wurden jedoch nicht abgeschlossen, und ich habe auf Anrathen des Prof. Schmitt die Fortsetzung derselben übernommen. Ich bin zur Publication der folgenden Notiz dadurch veranlasst, dass, wie ich erfuhr, über dasselbe Thema nachträglich im Laboratorium von Prof. Liebermann in Berlin gearbeitet wurde; um dem Herrn freie Hand zur Publication seiner Versuche zu lassen, lege ich einige Resultate meiner Arbeit vor, die schon vor langer Zeit ausgeführt worden sind.

Die β -Naphtholcarbonsäure, die in schönen, hellgelben, prismatischen Blättchen von der chemischen Fabrik Dr. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden nach dem R. Schmitt'schen Verfahren dargestellt war, wurde behufs Reinigung aus 95 proc. Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, das Präcipitat in Ammonsalz übergeführt, mit Säure ausgefällt und mit Phosphorpentachlorid in ein Säurechlorid verwandelt. Durch Zersetzung des Säurechlorids mit kochendem Wasser und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelang es mir, eine ganz weisse Säure von constantem Schmelzp. 216° zu erhalten.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die β -Naphtholcarbonsäure entsteht je nach den Verhältnissen eine Mono- oder Dinitrosäure. (Siehe Dissertation E. Burkard, Basel.)

Die Mononitrosäure, $C_{10}H_7NO_2OHC(=O)OH$, schmilzt unter Zersetzung bei 233° — 238° ; bildet glänzende, goldgelbe Prismen, sehr schwer löslich in H_2O , bei anhaltendem Kochen mit Wasser tritt sogar Zersetzung unter Abspaltung von

Kohlensäure ein; sie ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in Eisessig; die Lösungen sind hellgelb gefärbt. Die Lösungen der Alkalisalze sehen tief braunroth aus.

Natriumsalz, $C_{10}H_6NO_3OHCOONa$, krystallisirt aus noch ganz heissen Lösungen (wässrige oder verdünnte alkoholische) in goldglänzenden Prismen.

Ammonsalz, $C_{10}H_6NO_2OHCOONH_4$, sehr schwer löslich in Wasser, krystallisirt in gelben, glänzenden, fächerförmig gruppirten Nadeln aus. Spaltet leicht Ammoniak ab.

Kaliumsalz, $C_{10}H_6NO_2OHCOOK$, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in alkalischem Wasser, krystallisirt in citronengelben Nadeln. Alle diese Salze krystallisiren ohne Krystallwasser. Mit schweren Metallen bildet diese Säure fast unlösliche, mikrokrystallinische Niederschläge.

Aethylester, $C_{10}H_5OHNO_2COOC_2H_5$, Schmelzp. 160° , bildet glänzende, grünliche Nadeln, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, durch Alkalien schon in der Kälte verseifbar.

Monoamido- β -Naphtholcarbonsäure,
 $C_{10}H_5NH_2OHCOOH$,

durch Reduction der Mononitrosäure direct als salzsaures Salz erhaltbar; das salzsaure Salz bildet weisse, glänzende Nadeln; dasselbe spaltet sich schon mit Wasser und Alkohol in freie Amidosäure und Salzsäure.

Die freie Amidosäure bildet farblose, glänzende Nadeln mit violettem Schimmer. Durch Kochen mit Säuren geht sie in Dioxynaphthalincarbonsäure über. Zersetzt sich vor dem Schmelzen unter Bildung eines rothen Farbstoffs.

Diazonaphtholcarbonsäure, $C_{10}H_5OHN \equiv N$, krystal-

lisirt aus Essigäther in langen, braungelben Nadeln.

Chlornaphtholcarbonsäure, $C_{10}H_5OHCICOOH$, entsteht beim Zerlegen der Diazoverbindung nach Sandmeyer. Schmelzp. 230° .

Dioxynaphthalincarbonsäure, $C_{10}H_5(OH)_2COOH$, erhalten durch Zerlegen der Diazoverbindung mit Schwefelsäure

536 Robertson: Zur Kenntn. d. β -Naphtholcarbonsäure etc.

von 140° Siedepunkt (nach R. Schmitt), krystallisirt aus absolutem Alkohol in langen, grünlichen Nadeln.

Dinitronaphtholcarbonsäure, $C_{10}H_7OH(NO_2)_2COOH$, bildet hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp. 252° , unter Zersetzung; eine theilweise Zersetzung tritt schon bei 242° ein.

Aethylester, $C_{10}H_7OH(NO_2)_2COOC_2H_5$, Schmelzp. 198° , fast unlöslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol, mit Alkohol daraus fällbar; weisse prismatische Nadeln.

Durch Oxydation, resp. Glühen der beiden Nitrosäuren mit Kalk gelang es mir, die Stellung der beiden Nitrogruppen zu ermitteln.

Durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak unter Druck auf die β -Naphtholcarbonsäure sind einige interessante Resultate erzielt worden, deren Veröffentlichung ich mir vorbehalte. Ausserdem behalte ich mir vor, die obigen Verbindungen und deren Derivate näher zu untersuchen, und werde in kurzer Zeit in einer ausführlichen Abhandlung darüber Aufschluss geben.

Dresden, organisch-chem. Laboratorium der techn. Hochschule, im November 1893.

Aus dem chemischen Institut der Universität
Erlangen.

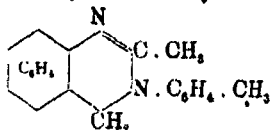
Ueber Chinazolin-Synthesen;

von

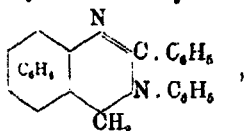
C. Paal.

(I. Mittheilung.)

Als die ersten sauerstofffreien Dihydrochinazolinbasen galten längere Zeit das von Lellmann und Stickel¹⁾ beschriebene *p*-Tolylbenzyläthylenamidin:



und das Phenylbenzylbenzenylamidin:



bis von Söderbaum und Widman²⁾ nachgewiesen wurde, dass ersteres als *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin, letzteres als *o*-Amidobenzylbenzanilid aufzufassen sei. Diese Ergebnisse der beiden Forscher wurden auch nachträglich von Lellmann³⁾ bestätigt.

Drei Jahre später habe ich in Gemeinschaft mit M. Busch⁴⁾ die ersten sauerstofffreien Dihydrochinazoline auf dem von Lellmann vergeblich beschrittenen Wege dargestellt. Lässt man auf die Natriumverbindungen des Formanilids und des *o*- und *p*-Formotoluids *o*-Nitrobenzylchlorid einwirken, so entstehen durch Ersatz des Natriums durch den *o*-Nitrobenzylrest eine Reihe *o*-nitrobenzylirter Formylbasen. Dieselben erhielten wir auch durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die entsprechenden aromatischen Amine und nachfolgende Formylierung der so resultirenden *o*-Nitrobenzylbasen. Werden diese Verbindungen, die nur mehr schwach basischen Charakter

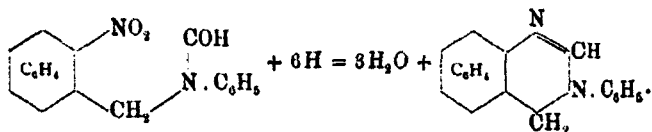
¹⁾ Ber. 19, 1604.

²⁾ Das. 28, 2187.

³⁾ Das. 24, 718.

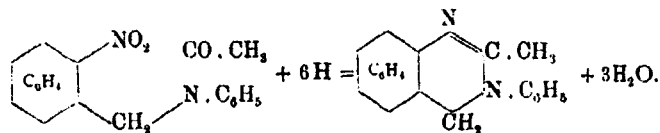
⁴⁾ Das. 22, 2683; 23, 580 c, D.R.P. Nr. 51712.

zeigen, der Reduction unterworfen, so entstehen unter Wasserabspaltung direct Derivate des Dihydrochinazolins:



Bei energischer Reduction (Natrium und Alkohol) addiren diese Basen noch 2 Wasserstoffatome unter Bildung von Tetrahydrochinazolinen.

Durch Oxydation entstehen Ketchinazoline (a. a. O.). Während die in Gemeinschaft mit M. Busch dargestellten Dihydrochinazoline an Stelle des Imidwasserstoffs einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest (Phenyl oder o- und p-Tolyl) enthalten, gelang es mir mit F. Krecke¹⁾, auch zu einem Repräsentanten der zweifach durch Kohlenwasserstoffreste substituirten Dihydrochinazoline zu gelangen und zwar durch Reduction des o-Nitrobenzylacetanilins:



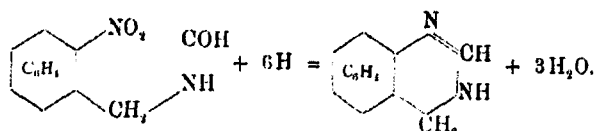
Die Bildung des Methylphenyldihydrochinazolins verläuft nicht quantitativ wie diejenige aus den o-nitrobenzylirten Formylbasen. Als Nebenprodukt constatirten wir eine Base, welche für o-Amidobenzylacetanilin gehalten wurde. Eine Stütze für unsere Ansicht fanden wir darin, dass die Substanz bei der Destillation unter Wasserabspaltung glatt das oben genannte Chinazolinderivat liefert. In jüngster Zeit hat nun O. Widman²⁾ die bei der Reduction des o-Nitrobenzylacetanilids-p-bromanilids und -p-toluids stattfindenden chemischen Vorgänge einer eingehenden Untersuchung unterzogen und dabei u. a. die interessante Thatsache festgestellt, dass die von Krecke und mir als o-Amidobenzylacetanilid angesprochene Base o-Acetamidobenzylanilin ist und dass dasselbe aus dem von uns übersehenen wirklichen o-Amidobenzylacetanilid

¹⁾ Ber. 23, 2634; 24, 3049.

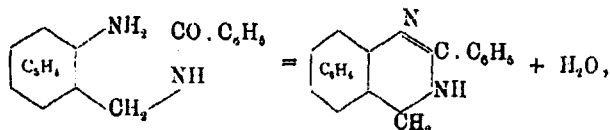
²⁾ Dies. Journ. [2] 47, 343.

unter dem umlagernden Einflusse der Salzsäure sich bildet. Letztere Base liefert auffallender Weise, wie ebenfalls O. Widman (a. a. O.) beobachtete, bei der Destillation kein Chinazolinderivat.

Nach derselben Methode, welche Busch, Krecke und mir substituirte Dihydrochinazoline lieferte, gelangten Gabriel und Jensen¹⁾ zum freien Dihydrochinazolin:



Auch im Verhalten der acyilirten *o*-Amidobenzylamine zeigen sich, den Untersuchungen von Gabriel und Jensen zufolge, ähnliche Unterschiede wie bei ihren aromatischen Homologen. Das formylirte *o*-Amidobenzylamin geht, wie vorstehend erwähnt, spontan in Dihydrochinazolin über, dagegen liefern *o*-Amidobenzylacetamid und *o*-Amidobenzylacetmethylamin erst bei der Destillation unter Wasserabspaltung die entsprechenden methyilirten Dihydrochinazoline. Etwas abweichend reagirt, wie Gabriel und Jensen (a. a. O.) fanden, das *o*-Amidobenzylbenzamid. Es geht bei der Destillation nicht in eine Dihydrobase, sondern in Phenylchinazolin über, wobei als Nebenprodukte *o*-Toluidin und Benzonnitril entstehen. C. Wolff²⁾, der auf Veranlassung Gabriel's einige Dihydrochinazoline synthetisch darstellte, wies nach, dass aus dem *o*-Amidobenzylbenzamid sich in der ersten Phase Phenyl-dihydrochinazolin bildet:



welches erst bei der hohen Destillationstemperatur sich in Phenylchinazolin



¹⁾ Ber. 23, 2807; 24, 3091.

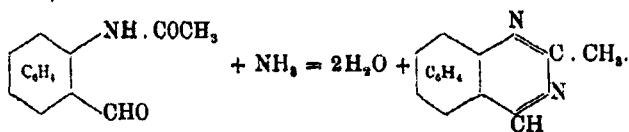
²⁾ Das. 25, 3030.

umwandelt, wobei der freiwerdende Wasserstoff die Hälfte der Dihydrobase zu *o*-Toluidin und Benzonitril reducirt.

In neuester Zeit wurde auch das freie Tetrahydrochinazolin von M. Busch¹⁾, allerdings nicht durch directe Synthese, sondern aus Thiotetrahydrochinazolin dargestellt.

Während Di- und Tetrahydrochinazolin und zahlreiche Homologe derselben nach den vorstehend erwähnten synthetischen Methoden dargestellt wurden, ist die Synthese des freien Chinazolins noch nicht gelungen. Dagegen aber sind zahlreiche, sauerstofffreie Abkömmlinge desselben nach einem von A. Bischler²⁾ aufgefundenen Verfahren erhalten worden, welches auf der Wechselwirkung zwischen alkoholischem Ammoniak und den Acylderivaten des *o*-Amidobenzaldehyds, oder des *o*-Amidobenzophenons und *o*-Amidoacetophenons beruht.

So entsteht z. B. aus Acetyl-*o*-Amidobenzaldehyd und alkoholischem Ammoniak β -Methylchinazolin (β -Methylphenmiazin):



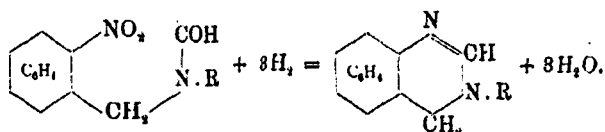
Nachstehend berichte ich über eine Reihe von Dihydrochinazolinsynthesen, welche im Anschlusse an die Untersuchungen von M. Busch, Fr. Krecke und mir (a. a. O.) von einigen jüngeren Fachgenossen auf meine Veranlassung ausgeführt wurden. Zweck dieser Versuche, von denen einige schon vor zwei Jahren in Dissertationen veröffentlicht wurden, war, die allgemeine Gültigkeit der von Busch und mir aufgefundenen synthetischen Methode an einer Reihe von Beispielen nachzuweisen, sowie einige dem Phenyldihydrochinazolin (a. a. O.) nahestehende Chinazolinabkömmlinge darzustellen und deren physiologische Wirkungen im Vergleiche zu ersterem kennen zu lernen.³⁾

¹⁾ Synthese von Stickstoffkohlenstoffringen S. 79, Habilit.-Schrift. Erlangen 1893.

²⁾ Ber. 24, 506; 25, 3080; 26, 1349 u. 1384.

³⁾ Prof. F. Penzoldt, welchem ich seiner Zeit das salzsaure Phenyldihydrochinazolin zur physiologischen Untersuchung übergab, machte die

Als Ausgangsmaterialien dienten p-Chlor- und p-Bromanilin, p-Phenetidin, m-Nitranilin und Allylamin, aus welchem durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid¹⁾ die entsprechenden o-nitrobenzylirten Basen dargestellt wurden, die, formylirt und reducirt, sämmtlich Dihydrochinazoline lieferten:



auffallende Beobachtung, dass dieses Salz den Verlauf der Magenverdauung beim Menschen constant erheblich — selbst bis zu einer Stunde — beschleunigt. Zugleich mit dieser Wirkung trat bei den betreffenden Versuchspersonen ein mehr oder minder intensives Hungergefühl auf, das zuweilen bis zum Heiss hunger anstieg. Diese Beobachtungen gaben Veranlassung zur therapeutischen Anwendung des Salzes in den verschiedensten Fällen von Appetitlosigkeit (Therapeut. Monatsh. 1890, S. 59).

Die merkwürdige, hungererregende Wirkung des von Prof. Penzoldt unter dem Namen „salzsaures Orexin“ (von ορεξις, die Esslust) in die Heilkunde eingeführten salzsauren Phenylidihydrochinazolins wurde auch von anderer Seite vielfach bestätigt, wie

Glückziegel, Prager medic. Wochenschr. 1890, Nr. 13.

Reichmann, Deutsche medic. Wochenschr. 1890, Nr. 20.

Beckh, therapeut. Monatsh. 1890, S. 496.

Kronfeld, Wiener klin. Wochenschr. 1891, Nr. 3 und 4.

Matthes, Münch. medic. Wochenschr. 1891, Nr. 15.

Gordon, Lancet, 1891, Nr. 11, Kotliar, Wratsch 1890.

Bioaca, Cron. medic. guir. de la Habana 1890.

Rizzi, Gazzetta medic. Lombard. 1892.

Frommel, Centr.-Blatt f. Gynäkologie, 1893, Nr. 16.

In neuester Zeit stellte F. Penzoldt (therapeut. Monatsh. 1893, S. 204) fest, dass die freie Base ebenso wirkt wie das Chlorhydrat, vor welchem sie den Vorzug fast völliger Geschmacklosigkeit besitzt.

Die nachfolgend zu beschreibenden Dihydrochinazoline erwiesen sich, den Untersuchungen F. Penzoldts (a. a. O.) zufolge im Gegensatz zum Orexin für die therapeutische Verwendung unbrauchbar, theils weil sie wegen ihrer Unlöslichkeit überhaupt keine merkliche Wirkung äusserten, wie die p-Chlor- und p-Bromphenylidihydrochinazoline, theils weil sie, wie das p-Phenetyl-m-Amidophenyl- und Allylderivat, sich als starke Gifte erwiesen.

¹⁾ Für die Ueberlassung einer erheblichen Quantität o-Nitrobenzylchlorid bin ich der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. zu Dank verpflichtet.

Es zeigte sich also auch bei diesen Versuchen, dass gerade die Formylverbindungen der *o*-Nitrobenzylbasen sich mit besonderer Leichtigkeit zu Chinazolinen condensiren. Eine Ausnahme bildet nur die *o*-Nitrobenzylformyl-*m*-amidobenzoësäure wie Paal und Fritzweiler¹⁾ kürzlich gezeigt haben.

I. Synthese des 3(n)-*p*-Chlorphenyldihydrochinazolins²⁾;

von

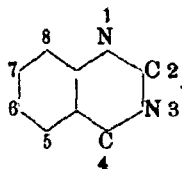
W. Krückeberg.³⁾

o-Nitrobenzyl-*p*-chloranilid $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl \end{cases}$

Ein Gemenge von *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und *p*-Chloranilin (2 Mol.) wurde zuerst eine Stunde auf dem Wasserbade, dann kurze Zeit im Oelbade auf 130° erhitzt⁴⁾, die krystallinisch erstarrende Schmelze mit Sodälösung in geringem Ueberschusse versetzt und im Wasserdampfstrome erhitzt, wobei die Hälfte des angewandten *p*-Chloranilins überdestillirt. Der Destillationsrückstand erstarrt nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse, die durch Waschen mit wenig Aether von öligen Beimengungen befreit wird. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält so den Körper in schönen, gelben, zugespitzten Prismen,

¹⁾ Ber. 25, 3590.

²⁾ Die Bezeichnung der Substituenten im Chinazolinring geschieht nach folgendem Schema:



³⁾ Aus der Inaugural-Dissertation des Verf.: Synthese von Chinazolinderivaten, Erlangen 1891.

⁴⁾ Die Umsetzung geht ebenso glatt auch durch mehrstündiges Kochen der Componenten in alkoholischer Lösung vor sich.

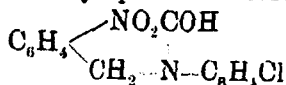
welche bei 85° schmelzen und sich in Aether, Alkohol, Eisessig, besonders leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin, gar nicht in Wasser lösen. Die Substanz zeigt nur sehr schwach basische Eigenschaften. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

0,1803 Grm. Substanz gaben 0,3917 Grm. CO₂ u. 0,0751 Grm. H₂O.
0,2665 Grm. Substanz gaben 25 Ccm. N bei 14° u. 742 Mm. Druck.
0,1994 Grm. Substanz gaben 0,1045 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₂ Cl:
C	59,25	59,43 %
H	4,80	4,27 "
N	10,78	10,66 "
Cl	12,96	13,52 "

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird die Verbindung in p-Chlorphenylindazol übergeführt.¹⁾

o-Nitrobenzyl-p-chlorformanilid:



entsteht durch 2—3ständiges Kochen der vorstehend beschriebenen Substanz mit dem 4—5fachen Gewicht conc. Ameisensäure. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Reaktionsprodukt als rasch krystallinisch werdende Masse ab, die man zweckmässig aus heissem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem weisse, kugelig gruppirte, kurze Nadeln erhalten werden.

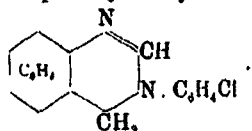
Aus Aether krystallisirt die Formylverbindung in langen, flachen Nadeln. Sie schmilzt bei 110°, destillirt nicht unzer setzt und ist in den meisten gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln in der Kälte nur mässig löslich. Die Formylierung verläuft quantitativ.

0,1983 Grm. Substanz gaben 0,4233 Grm. CO₂ u. 0,0738 Grm. H₂O.
0,1677 Grm. Substanz gaben 15 Ccm. N bei 20° u. 739 Mm. Druck.
0,261 Grm. Substanz gaben 0,1262 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₂ Cl:
C	58,22	57,83 %
H	4,13	3,78 "
N	9,94	9,64 "
Cl	11,95	12,22 "

¹⁾ Paal, Ber. 24, 959 u. 3058.

3(n)-p-Chlorphenyldihydrochinazolin,



Die Ueberführung der Formylverbindung in die Chinazolinbase geschieht am glattesten durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür in alkoholischer Lösung. Die Substanz wurde in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben in der eben hinreichenden Menge Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge granulirtes Zinn zugegeben und conc. Salzsäure in kleinen Antheilen durch den Kühler zufließen gelassen. Die Reaction ist anfänglich ziemlich heftig. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des schwer löslichen Zinndoppelsalzes der neuen Base, dessen Menge stetig zunimmt.

Nach beendigter Reduction trennt man den zu einem Krystallbrei erstarrten Kolbeninhalt durch Absaugen von der Mutterlauge und zerlegt den Rückstand durch inniges Verreiben mit überschüssigem gelben Schwefelammon. Nach einigem Stehen wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und der Filterinhalt gut ausgewaschen. Diesem wird die Chinazolinbase durch Auskochen mit Alkohol entzogen. Sie krystallisirt aus der filtrirten und eingeengten, alkoholischen Lösung in flachen, zu Drusen gruppirten, weissen Nadeln oder Blättern, die sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, mässig in Aether, sehr schwer in Ligroin lösen. Mineralsäuren lösen die Base in der Wärme unter Salzbildung. Sie schmilzt bei 149° und destillirt in kleinen Mengen fast unzersetzt. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als die Hälfte der theoretischen Menge.

1. 0,2885 Grm. Substanz gaben 0,7346 Grm. CO₂ u. 0,1306 Grm. H₂O.
2. 0,1745 Grm. Substanz gaben 0,4457 Grm. CO₂ u. 0,0752 Grm. H₂O.
0,2174 Grm. Substanz gaben 21,5 Ccm. N bei 9° u. 739 Mm. Druck.
0,2111 Grm. Substanz gaben 0,1271 Grm. AgCl.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ :
C	69,44	69,27 %
H	5,02	4,58 "
N	—	11,55 "
Cl	—	14,64 "

Das Zinndoppelsalz, $C_{11}H_{11}ClN_2 \cdot HCl \cdot SnCl_2$, entsteht, wie schon erwähnt, bei der Reduction des o-Nitrobenzyl-p-chlorformanilids mit Zinn und Salzsäure und kann auch aus der alkoholischen Lösung der freien Base durch Zusatz einer salzsauren Zinnchlorürlösung erhalten werden. Es ist schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser, mässig löslich in absolutem Alkohol. Durch Krystallisation aus salzsäurehaltigem Alkohol erhält man es in weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpt. 189° . Wasser bewirkt Dissociation des Salzes unter Abscheidung der freien Base.

0,1263 Grm. Substanz gaben 0,0399 Grm. SnO_2 u. 0,1144 Grm. $AgCl$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2 \cdot SnCl_2$:
Sn	24,85	25,21 %
Cl	22,41	22,75 %

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}ClN_2 \cdot HCl$, lässt sich entweder aus dem Zinndoppelsalz durch Zerlegen der heissen, verdünnten, alkoholischen Lösung desselben durch Schwefelwasserstoff, oder aus der alkoholischen Lösung der Base durch Zugabe von conc. Salzsäure darstellen. Nach beiden Methoden erhält man das Salz in weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen und sich mässig in heissem Alkohol, schwer in Salzsäure lösen. Durch Wasser wird das Salz zum grössten Theil in seine Componenten zerlegt.

1. 0,2064 Grm. Substanz gaben 0,1026 Grm. $AgCl$.

2. 0,1596 Grm. Substanz gaben 0,082 Grm. $AgCl$.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{11}H_{11}ClN_2 \cdot HCl$:
HCl	12,64	13,06	13,08 %

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}ClN_2 \cdot HCl)_2PtCl_2$. Wird die alkoholische Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt, so fällt das Doppelsalz als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der sich schwer in salzsäurehaltigem Alkohol löst und durch Wasser dissociirt wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 317° .

0,0709 Grm. Substanz gaben 0,0158 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4PtCl_4$:
Pt	21,57	21,78 %

Das Chlorzinkdoppelsalz, $C_{14}H_{11}ClN_2.HCl.ZnCl_2$, stellt schöne, weisse, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzp. 89° dar, die sich in Eisessig, Chloroform und salzsäurehaltigem Alkohol lösen. Es bildet sich durch Behandlung des oben erwähnten Zinndoppelsalzes mit metallischem Zink und durch Mischen der Componenten in alkoholischer Lösung.

0,1037 Grm. Substanz gaben 0,0236 Grm. ZnS u. 0,1061 Grm. $AgCl$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2ZnCl_4$:
Zn	15,25	15,66 %
Cl ₃	25,31	25,66 „

Ein Goldchloriddoppelsalz von constanter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden, da dasselbe in allen Lösungsmitteln eine theilweise Dissociation erleidet.

Nitrat, $C_{11}H_{11}ClN_2.HNO_3$. Diese Verbindung wird als hellgelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten, wenn man verdünnte Salpetersäure zur alkoholischen Lösung der Base giebt. Das Salz schmilzt bei 156° und löst sich schwer in salpetersäurehaltigem Wasser, Eisessig und Alkohol. Reines Wasser bewirkt partielle Zerlegung des Salzes.

0,1044 Grm. Substanz gaben 13 Ccm. N bei 20° u. 742 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{11}ClN_2O_3$:
N	13,90	13,74 %

Das saure Sulfat, $C_{11}H_{11}ClN_2.H_2SO_4$, scheidet sich auf Zusatz von Aether zu der mit conc. Schwefelsäure angesäuerten, alkoholischen Lösung der Base in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 185° ab. Es löst sich in Eisessig, Alkohol und Wasser. Durch letzteres wird das Salz theilweise in seine Componenten zerlegt.

0,1067 Grm. Substanz gaben 0,0711 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{11}ClN_2.H_2SO_4$:
H_2SO_4	28,12	28,78 %

Das saure Oxalat, $C_{14}H_{11}N_2Cl.C_2H_2O_4$, bildet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und Oxalsäure. Weisse, glänzende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadelchen vom Schmelzp. 168° .

0,1368 Grm. Substanz gaben 0,2862 Grm. CO_2 u. 0,0575 Grm. H_2O .
0,1501 Grm. Substanz gaben 11 Ccm. N bei 17° u. 742 Mm. Druck.

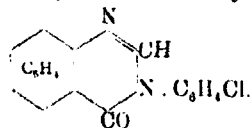
	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{13}ClN_2O_3$:
C	57,05	57,74 „
H	4,67	3,91 „
N	8,30	8,42 „

Das Pikrat, $C_{14}H_{11}ClN_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, wurde, ebenso wie das vorhergehende Salz, durch Zusammenbringen der Componenten in alkoholischer Lösung dargestellt, wobei es als gelber, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Es ist nur in Eisessig und auch darin schwer löslich. Aus diesem krystallisiert es in schönen, gelben, seideglänzenden Nadeln, die bei 192° schmelzen.

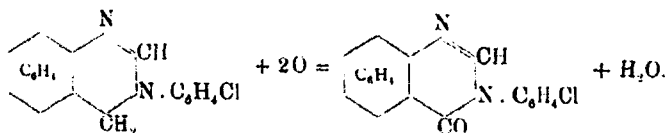
0,1341 Grm. Substanz gaben 0,2514 Grm. CO_2 u. 0,0464 Grm. H_2O .
 0,1204 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. N bei 15° u. 744 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}ClN_3O_7$:
C	51,12	50,91 „
H	3,83	2,97 „
N	14,75	14,84 „

3(n)-p-Chlorphenyl-4-Ketodihydrochinazolin,



Durch Kaliumpermanganat wird das p-Chlorphenyldihydrochinazolin gleich anderen analog constituirten Chinazolinderivaten in eine Ketobase übergeführt:



6 Grm. der freien Base werden fein gepulvert in einer siedenden Lösung von 6 Grm. Aetzkali in 1 Lit. Wasser suspendirt, und in kleinen Portionen eine heisse, wässrige Lösung von ungefähr 10—12 Grm. Kaliumpermanganat in $\frac{1}{2}$ Lit. Wasser unter Umschütteln eingetragen. Man erhitzt, bis die über dem Braunsteinniederschlag stehende Lösung farblos geworden ist und filtrirt den Niederschlag, welcher das Oxydationsprodukt enthält, ab. Letzteres wird dem Rückstande durch Auskochen mit Alkohol entzogen. Aus dem eingengten

Extracte krystallisirt die neue Verbindung in dünnen, schwach gelblich gefärbten, sternförmig gruppirten, bei 177° schmelzenden Nadeln, die sich nicht in Wasser, dagegen in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel, Ligroin ausgenommen, in der Wärme leicht lösen. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt ungefähr 70% der theoretischen Menge.

0,1915 Grm. Substanz gaben 0,4594 Grm. CO₂ u. 0,0687 Grm. H₂O.
0,1626 Grm. Substanz gaben 16 Cem. N bei 17° u. 735 Mm. Druck.

Gefunden:		Berechnet für C ₁₄ H ₉ ClN ₂ O:
C	65,43	65,49 %
H	3,98	3,51 „
N	11,04	10,92 „

Das Chlorhydrat, C₁₄H₉ClN₂O.HCl, scheidet sich auf Zusatz von conc. Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Ketobase in Gestalt weisser, bei 192° schmelzender Nadeln aus, die sich in Eisessig und salzsäurehaltigem Alkohol in der Wärme lösen. Wasser bewirkt Dissociation des Salzes.

0,1814 Grm. Substanz gaben 0,0822 Grm. AgCl.

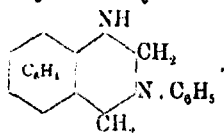
Gefunden:		Berechnet für C ₁₄ H ₉ ClN ₂ O.HCl:
HCl	11,52	12,45 %

Das Platindoppelsalz, (C₁₄H₉ClN₂O.HCl)₂PtCl₄, fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösung des vorstehend beschriebenen Chlorhydrates mit Platinchlorid in Form orange gefärbter Blättchen aus, die bei 315° schmelzen, sich schwer in salzsäurehaltigem Alkohol lösen und durch Wasser zersetzt werden.

0,2878 Grm. Substanz gaben 0,0518 Grm. Pt.

Gefunden:		Berechnet für C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O ₄ PtCl ₈ :
Pt	21,78	21,12 %

3-(n)-Phenyltetrahydrochinazolin.



Wie Paal in Gemeinschaft mit Busch und Krecke (a. a. O.) gezeigt hat, gehen die Dihydrochinazoline bei der Reduction mit metallischem Natrium in die entsprechenden

Tetrahydrobasen über. Auch das Chlorphenyldihydrochinazolin wird durch Behandeln mit Natrium in heisser, alkoholischer Lösung in ein Tetrahydrür übergeführt; doch nimmt die Reaction insofern einen etwas unerwarteten Verlauf, als hierbei nicht nur zwei Wasserstoffatome addirt werden, sondern auch eine Substitution des Chloratoms durch Wasserstoff eintritt. Das Reductionsprodukt erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit dem von Busch und Paal beschriebenen Phenyltetrahydrochinazolin (a. a. O.). Gegen andere Reductionsmittel zeigt sich das Chlorphenyldihydrochinazolin ausserordentlich widerstandsfähig. Lässt man z. B. auf die heisse, alkoholische Lösung der Base Zinn und Salzsäure in grossem Ueberschuss einwirken, so wird sie nicht im geringsten verändert.

II. Synthese des 3-(*o*-*p*-Bromphenyldihydrochinazolins:

von

F. Koch.¹⁾



Die Darstellung dieser Base geschah entweder durch Zusammenschmelzen von *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und *p*-Bromanilin (2 Mol.) in der bei der entsprechenden Chlorverbindung angegebenen Weise (s. die Mittheil. von Krückeberg), oder durch mehrstündiges Kochen der Componenten in concentrirter, alkoholischer Lösung. Die Base krystallisirt aus Alkohol bei langsamer Verdunstung in grossen, dicken, rothgelben Tafeln, bei rascher Abscheidung in kleinen, gelben Prismen. Die Substanz ist besonders leicht löslich in Benzol, Eisessig, Essigäther und Chloroform, weniger leicht in Aether und Alkohol, schwer löslich in Ligroin. Sie schmilzt bei 82°—83° und ist nicht unzersetzt destillirbar. O. Widman²⁾,

¹⁾ Aus der Inauguraldissertation des Verf.: „Ueber Chinazolin- und Indazolderivate. Erlangen 1891.

²⁾ Dies. Journ. [2 47, 348.

welcher die Verbindung kürzlich ebenfalls dargestellt hat, fand den Schmelzp. 84° — 85° . Das *o*-Nitrobenzyl-*p*-bromanilin zeigt Mineralsäuren gegenüber nur schwache Basicität. Die Salze werden durch Wasser zerlegt.

0,2311 Grm. Substanz gaben 0,4338 Grm. CO_2 u. 0,0888 Grm. H_2O .

0,2995 Grm. Substanz gaben 26 Ccm. N bei 18° u. 730 Mm. Druck.

0,2036 Grm. Substanz gaben 0,123 Grm. AgBr.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2$:
C	51,19	50,81 %
H	4,27	3,58 „
N	9,71	9,12 „
Br	25,71	26,06 „

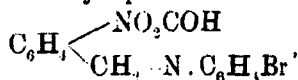
o-Amidobenzyl-*p*-bromanilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br} \end{cases}$.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht *o*-Nitrobenzyl-*p*-bromanilin in *p*-Bromphenylindazol¹⁾ über. Zu der in der Ueberschrift genannten Verbindung gelangt man dagegen durch vorsichtige Reduction des Nitrokörpers mit Zinkstaub und Essigsäure bei einer 25° — 30° nicht übersteigenden Temperatur. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge übersättigt, wodurch die neue Base als krystallinische, von etwas Oel durchtränkte Masse abgeschieden wird, die durch Waschen mit wenig Aether in ein weisses, krystallinisches Pulver übergeht. Die Amidoverbindung ist in Mineralsäuren, Alkohol, Eisessig und Benzol leicht, in Aether und Ligroin mässig löslich. Aus Alkohol krystallisirt sie in sternförmig angeordneten, fast weissen Nadeln vom Schmelzp. 104° .

0,26 Grm. Substanz gaben 0,5387 Grm. CO_2 u. 0,1174 Grm. H_2O .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrN}_2$:
C	56,50	56,32 %
H	5,02	4,69 „

o-Nitrobenzyl-*p*-bromformanilid,



bildet sich durch zweistündiges Kochen der oben beschriebenen Nitrobase mit conc. Ameisensäure. Beim Eingiessen in Wasser

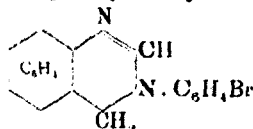
¹⁾ Paal, Ber. 24, 859.

fällt das Reactionsprodukt als krystallinisch erstarrende Masse aus. Die Formylverbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwerer löslich wie das Ausgangsprodukt und zeigt kaum mehr basische Eigenschaften. Aus Alkohol krystallisirt sie in fast farblosen, bei 105° schmelzenden Prismen.

0,2706 Grm. Substanz gaben 0,4942 Grm. CO₂ u. 0,0895 Grm. H₂O.
0,2299 Grm. Substanz gaben 17 Ccm. bei 14° u. 733 Mm. Druck.

Gefunden:		Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ BrN ₂ O ₃ :
C	49,81	50,15 %
H	3,68	3,28 „
N	3,38	3,36 „

3(n)-p-Bromphenyldihydrochinazolin,



Diese Base entsteht durch Reduction der vorstehend beschriebenen Formylverbindung mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Essigsäure. In ersterem Falle erhält man das Chinazolinderivat in Form seines in schwer löslichen Nadelchen krystallisirenden Zinndoppelsalzes, welches durch inniges Verreiben mit überschüssigem Schwefelammon zerlegt wird. Dem unlöslichen, gut ausgewaschenen Rückstande wird die Base durch Auskochen mit Alkohol entzogen. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.

Weit besser, fast quantitativ, verläuft die Chinazolinbildung, wenn die Formylverbindung in Eisessig, dem man etwas Wasser zusetzt, gelöst und unter Kühlung Zinkstaub portionsweise eingetragen wird. Die intermediär entstehende Amidobase zu isoliren, gelang nicht; es findet spontan unter Wasserabspaltung die Ringschliessung statt. Aus der vom unangegriffenen Zinkstaub getrennten Lösung scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Natronlauge im Ueberschuss die neue Base als krystallinisch erstarrende Masse ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Chinazolinderivat ist schwer in Ligroin, leicht in heissem Alkohol, Eis-

essig und Benzol löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in langgestreckten Blättern oder glänzenden, weissen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 142° .

1. 0,2764 Grm. Substanz gaben 0,596 Grm. CO_2 u. 0,1018 Grm. H_2O .
0,2824 Grm. Substanz gaben 21 Ccm. N bei 17° u. 730 Min. Druck.
0,2012 Grm. Substanz gaben 0,132 Grm. AgBr.
2. 0,2694 Grm. Substanz gaben 0,5737 Grm. CO_2 u. 0,104 Grm. H_2O .
3. 0,2318 Grm. Substanz gaben 0,499 Grm. CO_2 u. 0,0882 Grm. H_2O .

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_2$:
C	58,81	58,08	58,71	58,53 %
H	4,07	4,28	4,22	3,83 „
N	10,06	—	—	9,75 „
Br	27,91	—	—	27,87 „

Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_2 \cdot \text{HCl}$. Kocht man die Base mit conc. Salzsäure in grossem Ueberschuss, so löst sie sich darin auf, und beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz in kleinen, weissen Nadelchen aus. Beim Verdunsten einer Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure erhält man das Chlorhydrat in langen, seideglänzenden, weissen Nadeln, die bei 268° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist wenig beständig. Wasser und Alkohol bewirken Dissociation.

0,574 Grm. Substanz gaben 0,3868 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_2 \cdot \text{HCl}$:
HCl	11,25	11,28 %

Platindoppelsalz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Wird die freie Base in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und eine alkoholische Platinchloridlösung zugegeben, so fällt ein weisser, dichter, feinflockiger Niederschlag aus, welcher sich weder in Salzsäure, noch in Eisessig oder Alkohol merklich löst.

Durch Auswaschen mit salzsäurehaltigem Alkohol, schliesslich mit Aether gelingt es, das Doppelsalz annähernd rein zu erhalten. Es schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung.

0,69 Grm. Substanz gaben 0,1434 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Br}_2\text{PtCl}_6$:
Pt	20,78	19,82 %

Das Golddoppelsalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, wurde wie die vorhergehende Verbindung dargestellt und in Gestalt eines gelben, krystallinischen Niederschlags erhalten, der sich

in heissem Alkohol löst und daraus in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Um beim Umkrystallisiren eine Dissociation des wenig beständigen Doppelsalzes zu verhindern, wurde dem Alkohol etwas Salzsäure und Goldchlorid zugefügt.

0,1712 Grm. Substanz gaben 0,0542 Grm. Au.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{11}BrN_2 \cdot AuCl_4$:
Au	31,07	31,31 %.

Saures Oxalat, $C_{11}H_{11}BrN_2 \cdot C_2H_2O_4$. Aus der concentrirten, alkoholischen Lösung von Base und Oxalsäure fällt das Salz in weissen Kryställchen aus. Es wird von den meisten der gebräuchlichen, organischen Lösungsmittel aufgenommen. Aus Wasser krystallisirt das Oxalat in sternförmig gruppirten, weissen Nadeln.

0,2372 Grm. Substanz gaben 0,4424 Grm. CO_2 u. 0,083 Grm. H_2O .

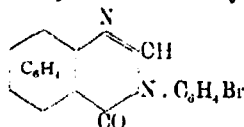
	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{11}BrN_2O_4$:
C	50,86	50,92 %.
H	3,88	3,45 „.

Das Pikrat, $C_{11}H_{11}BrN_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$, fällt beim Vermischen der Componenten in alkoholischer Lösung in gelben Krystallkörnchen aus, die sich in den meisten Lösungsmitteln nur sehr schwierig lösen. Aus heissem Eisessig krystallisirt es in gelben, bei 202° schmelzenden Nadeln.

0,2572 Grm. Substanz gaben 30,5 Ccm. N bei 17° u. 735 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_4O_7Br$:
N	19,80	18,56 %.

3(n)-p-Bromphenyl-4-Ketodihydrochinazolin,



Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird das Bromphenyldihydrochinazolin in die entsprechende Ketoverbindung übergeführt.

Die Oxydation geschah in der beim Chlorphenyldihydrochinazolin angegebenen Weise (s. die vorhergehende Mitthlg.). Das im Braunsteinniederschlag enthaltene Oxydationsprodukt

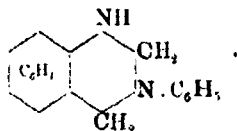
wurde demselben durch Auskochen mit Alkohol entzogen. Der eingeengte alkoholische Auszug erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei.

Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol wurde die Ketobase in reinem Zustande erhalten. Sie scheidet sich aus diesem Lösungsmittel bei rascher Abkühlung in radialfaserigen Kugeln, bei langsamer Krystallisation in schönen, schwach gelblich gefärbten, bei 174° schmelzenden, grossen Nadeln aus, die sich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich leicht, schwer in Aether und Ligroin lösen. Die Verbindung zeigt nur schwach basische Eigenschaften, ihre Salze sind sehr unbeständig.

0,2658 Grm. Substanz gaben 0,5466 Grm. CO₂ u. 0,0749 Grm. H₂O
0,2774 Grm. Substanz gaben 23 Ccm. N bei 18° u. 738 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ BrN ₂ O:
C	56,08	55,81 %
H	3,13	2,09 „
N	9,29	9,30 „

3(n)-Phenyltetrahydrochinazolin,



Nach den beim Chlorphenyldihydrochinazolin gemachten Erfahrungen (s. die Mitthlg. Krückeberg's) war zu erwarten, dass auch die entsprechende bromirte Base in alkoholischer Lösung durch Natrium in ein halogenfreies Reduktionsprodukt übergehen würde.

In der That lieferte die Reduction mit Natrium eine in schönen, weissen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 119°, welche sich mit dem von Paal und Busch dargestellten Phenyltetrahydrochinazolin identisch erwies.

0,2384 Grm. Substanz gaben 0,698 Grm. CO₂ u. 0,1556 Grm. H₂O.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ :
C	79,85	80,00 %
H	7,25	6,66 „

Glatt verläuft die Reduction nur bei Anwendung eines beträchtlichen Ueberschusses von metallischem Natrium. Andern-

falls erhält man schwer trennbare Gemische, welche aus unveränderter Ausgangssubstanz neben bromhaltiger und bromfreier Tetrahydrobase bestehen. Die Isolirung des bromirten Tetrahydrürs ist nicht gelungen. Von Zinn und Salzsäure wird die Dihydrobase auch bei längerer Einwirkung nicht angegriffen. Ein Versuch, das o-Nitrobenzyl-p-bromformanilid durch Behandeln mit einem grossen Ueberschuss von Zinn und Salzsäure in das bromirte Tetrahydrür überzuführen, schlug fehl; es war hierbei ausschliesslich das Dihydrochinazolin-derivat entstanden.

III. Synthese des 3(n)-p-Phenetyldihydrochinazolins;

von

S. Küttner.¹⁾

o-Nitrobenzyl-p-phenetidid, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown CH_2.NH.C_6H_4.OC_2H_5 \end{matrix}$,

wurde durch mehrstündiges Kochen von o-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und p-Phenetidin (2 Mol.) in concentrirter, alkoholischer Lösung dargestellt. Zur Isolirung des Reactionsproductes versetzt man nach beendigter Einwirkung mit Natriumacetat und wenig Essigsäure, verdünnt mit Wasser und extrahirt die als rothes Oel sich absetzende Nitrobase mit Aether. Die wässrige Lösung enthält die Hälfte des angewandten p-Phenetidins, welches man nach Zusatz von Natronlauge durch Destillation im Wasserdampfstrom wieder gewinnen kann.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das o-Nitrobenzyl-p-phenetidid als dunkelrothes Oel, das nur in ganz reinem Zustande krystallisirt. Zur Reinigung wurde das Rohproduct in das gut krystallisirende Chlorhydrat (s. unten) übergeführt, und aus diesem die Base durch Zerlegen des Salzes mit Natronlauge und Extrahiren mit Aether regenerirt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erstarrt der Rückstand zu grossen, dunkelrothen Nadelbüscheln. Aus verdünntem Alkohol

¹⁾ Aus der Inaugural-Dissertation des Verf.: Ueber Chinazolin- und Indazolsynthesen, Erlangen, 1891.

krystallisirt die neue Verbindung in prachtvollen, grossen, rothen Blättern; bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels erhält man blutrothe, gut ausgebildete Tafeln. Die Substanz schmilzt bei 52° und ist schwer löslich in Ligroin, mässig in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0,1257 Grm. Substanz gaben 0,3041 Grm. CO₂ u. 0,0693 Grm. H₂O.
0,1882 Grm. Substanz gaben 17 Ccm. N bei 13° u. 750 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₃ :
C	65,98	66,17 %
H	6,12	5,88 „
N	10,53	10,29 „

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht die Nitrobase in das von Paal¹⁾ beschriebene p-Phenetylidazol über.

Das Chlorhydrat, C₁₅H₁₆N₂O₃·HCl, scheidet sich auf Zusatz concentrirter Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base als weisser, aus feinen Nadeln bestehender Krystallbrei ab. Zugabe von Aether vervollständigt die Fällung. Es ist in salzsäurehaltigem Alkohol und concentrirter Salzsäure in der Wärme leicht löslich und krystallisirt daraus in langen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 163°.

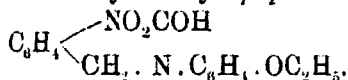
Wasser bewirkt Dissociation des Salzes. Uebergiesst man einen Krystall mit Wasser, so verwandelt er sich mit der Zeit vollständig in die rothgefärbte, freie Base, wobei die ursprüngliche Krystallform erhalten bleibt.

Auch an feuchter Luft färben sich die Salzkristalle oberflächlich roth.

0,2306 Grm. Substanz gaben 0,1146 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₃ ·HCl:
HCl	11,65	11,83 %.

o-Nitrobenzylformyl-p-phenetidid



Die Formylierung des o-Nitrobenzyl-p-phenetidids gelingt leicht durch 2–3ständiges Kochen mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Ameisensäure. Durch Wasser wird das

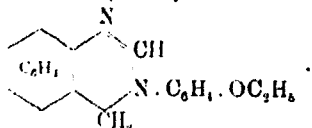
¹⁾ Ber. 24, 959.

Reactionsprodukt ölig gefällt, erstarrt aber nach kurzer Zeit krystallinisch. Aus verdünntem Alkohol erhält man die Formylverbindung in prächtigen, farblosen, pyramidenförmigen Krystallen, aus Benzol, in welchem sie sich leicht löst, in durchsichtigen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 96°.

0,2582 Grm. Substanz gaben 0,6094 Grm. CO₂ u. 0,1662 Grm. H₂O.
0,1472 Grm. Substanz gaben 12,5 Ccm. N bei 19° u. 722 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₁ :
C	64,37	64,00 %
H	5,59	5,33 "
N	9,36	9,33 "

3(n)-p-Phenetyldihydrochinazolin,



Wird die alkoholische Lösung des o-Nitrobenzylformylphenetidins in der Wärme mit Zinn und Salzsäure in geringem Ueberschuss behandelt, so scheidet sich das neue Chinazolinderivat in Form seines Zinndoppelsalzes anfangs ölig ab, erstarrt aber nach längerem Stehen krystallinisch.

Zur Gewinnung der freien Base wird das durch Krystallisation gereinigte Zinndoppelsalz mit Schwefelammon zerlegt und der unlösliche Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung schießt die Verbindung in weissen Nadelbüscheln an, welche behufs weiterer Reinigung entweder aus Aether oder Benzol-Ligroin umkrystallisirt werden. Aus diesen Lösungsmitteln erhält man sie in Gestalt farbloser, in einander verwachsener, dünner Tafeln oder Blätter vom Schmelzp. 109°.

Das p-Phenetyldihydrochinazolin ist fast unlöslich in Wasser und Ligroin, mässig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig, Aether, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.

1. 0,1805 Grm. Substanz gaben 0,5025 Grm. CO₂ u. 0,1041 Grm. H₂O.
0,0924 Grm. Substanz gaben 9 Ccm. N bei 16° u. 746 Mm. Druck.
2. 0,101 Grm. Substanz gaben 0,2814 Grm. CO₂ u. 0,0598 Grm. H₂O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{16}H_{14}N_2O$:
C	75,93	75,98	76,16 %
H	6,41	6,58	6,35 „
N	11,14	—	11,11 „

Bei verschiedenen Darstellungen der Base wurde beobachtet, dass derselben zuweilen ein anderer gut krystallisirender Körper von niedrigerem Schmelzpunkt beigemengt sei, der sich als das von Paal beschriebene 2(n)-p-Phenetylindazol (a. a. O.) erwies. Die verschiedene Basicität der beiden Verbindungen ermöglicht eine einfache Trennung derselben. Die concentrirte, alkoholische Lösung des Gemenges wird mit Oxalsäurelösung in geringem Ueberschusse versetzt und mit Wasser verdünnt, wobei das Phenetylindazol ausfällt, die Chinazolinbase als Oxalat gelöst bleibt. Die Bildung des Indazols muss auf die verseifende Wirkung der Salzsäure zurückgeführt werden, welche letztere, wenn zufällig in grösserer Menge vorhanden, bei der Reduction des o-Nitrobenzylformyl-p-phenetidins einen kleinen Theil desselben unter Abspaltung der Formylgruppe in das Ausgangsprodukt zurückführt. Dieses geht dann bei der Reduction in das Indazolderivat über.

Phenetyldihydrochinazolin-Chlorhydrat,



wurde entweder aus dem Zinndoppelsalz durch Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff, oder aus der Dihydrobase durch Auflösen in verdünnter Salzsäure gewonnen. Beim Einengen der Lösung krystallisirt das Salz in flachen Nadeln oder Blättchen, die durch Krystallisation aus Alkohol-Aether gereinigt wurden. Das Chlorhydrat ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und schmilzt bei 207°.

0,1828 Grm. Substanz gaben 0,0875 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O \cdot HCl$:
HCl	12,17	12,65 %.

Das Zinndoppelsalz, $C_{16}H_{16}N_2O \cdot HCl \cdot SnCl_2$, bildet sich, wie schon erwähnt, durch Reduction des o-Nitrobenzylformylphenetidins mit Zinn und Salzsäure. Es scheidet sich Anfangs als Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinische Beschaffenheit annimmt. Die Verbindung ist schwer löslich in

kultem, etwas leichter in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Essigäther. Aus letzterem krystallisirt sie in nierenförmigen Gebilden von faseriger Structur; aus Wasser und Alkohol scheiden sich feine, weisse, verfilzte Nadeln ab, die bei 132° schmelzen.

0,193 Grm. Substanz gaben 0,061 Grm. SnO_2 .

0,9627 Grm. Substanz gaben 0,8816 Grm. AgCl .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_5\text{SnCl}_2$:
Sn	24,85	24,71 %
Cl	22,65	22,30 „

Platindoppelsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Versetzt man die warme, conc. Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, so fällt das Doppelsalz als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol, in welchem sich die Substanz in der Wärme leicht löst, erhält man sie in schönen, goldgelben, glänzenden Flittern vom Schmelzp. 206° .

0,1302 Grm. Substanz gaben 0,0275 Grm. Pt.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{PtCl}_6$:
Pt	21,12	21,38 %

Das Golddoppelsalz, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, fällt beim Vermischen der Componenten in concentrirter, wässriger Lösung nach einiger Zeit in gelben Blättchen aus, die sich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen und daraus in grossen, gestreiften, orange gefärbten Blättern vom Schmelzp. 179° krystallisiren.

0,0798 Grm. Substanz gaben 0,0267 Grm. Au.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{AuCl}_3$:
Au	33,45	33,24 %

Saures Oxalat, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wird die heisse, alkoholische Lösung der Base in überschüssige, alkoholische Oxalsäurelösung eingetragen, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in grossen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Zusatz von Aether vervollständigt die Abscheidung. Der Schmelzpunkt des in Alkohol schwer löslichen, wasserfreien Salzes liegt bei 162° . In heissem Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in dünnen, weissen, verfilzten Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei ungefähr 100° schmelzen.

0,1348 Grm. Substanz gaben 0,2952 Grm. CO_2 u. 0,0623 Grm. H_2O .
 0,1397 Grm. Substanz gaben 9,5 Ccm. N bei 16° u. 747 Mm. Druck.
 0,2708 Grm. Substanz gaben 0,0139 Grm. H_2O .

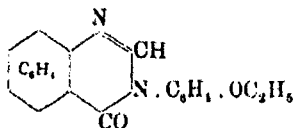
	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
C	59,72	60,00 %
H	5,13	5,55 „
N	7,78	7,77 „
H_2O	5,13	5,00 „

Das Pikrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, fällt aus der alkoholischen Lösung der Componenten als gelber, voluminöser Niederschlag, der sich schwer in Alkohol und Wasser, leichter in Eisessig löst, aus welchem das Salz in gelben, glänzenden, bei 194° schmelzenden Nadeln anschießt.

0,1397 Grm. Substanz gaben 28,5 Ccm. N bei 18° u. 738 Mm. Druck.

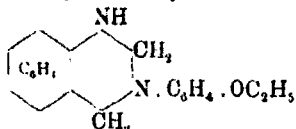
	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$:
N	14,69	14,52 %

Durch Oxydation des Phenetyldihydrochinazolins mit heisser Kaliumpermanganatlösung wurde die Ketobase:



erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol, in welchem sie sich in der Wärme leicht löst, in kleinen, glänzenden Blättchen, die bei 154° schmelzen. Das Oxydationsprodukt besitzt nur schwache Basicität; es löst sich in concentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder gefällt.

3(n)-p-Phenetyltetrahydrochinazolin,



Das Phenetyldihydrochinazolin geht gleich anderen Dihydrochinazolinen in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von metallischem Natrium in ein Tetrahydrür über. Die Reduction geschah in möglichst concentrirter, siedender Lösung unter Anwendung eines beträchtlichen Natriumüberschusses. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Reduktionsprodukt krystalli-

nisch aus. Zur Reinigung wurde es aus Aether umkrystallisirt und so in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 124° erhalten, die von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, leicht gelöst werden.

0,168 Grm. Substanz gaben 0,3246 Grm. CO₂ u. 0,0743 Grm. H₂O.

0,168 Grm. Substanz gaben 16 Cem. N bei 15° u. 748 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O:
C	75,79	75,59 %
H	7,07	7,08 „
N	11,11	11,02 „

Obwohl die Verbindung basische Eigenschaften zeigt, gelang es nicht, wohlcharakterisirte Salze derselben darzustellen. Das Chlorhydrat konnte, auch wenn unter Ausschluss von Feuchtigkeit gearbeitet wurde, nur als amorphe, gummiartige Masse erhalten werden, die nach kurzer Zeit Zersetzung erleidet. Platin- und Goldchlorid erzeugen in der salzsauren Lösung der Base gelbe, amorphe Niederschläge, die sich rasch dunkel färben und aus keinem Lösungsmittel unzersetzt krystallisiren. Ebenso wenig gelang es, ein krystallisirtes Pikrat oder Oxalat zu erhalten. Die Tetrahydrobase zeigt demnach dasselbe Verhalten, wie das von Paal und Busch dargestellte Phenyltetrahydrochinazolin (a. a. O.), das ebenfalls leicht zersetzliche, amorphe Salze liefert.

IV. Synthese des 3(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolins;

von

A. Neuburger.¹⁾

o-Nitrobenzyl-m-nitranilin, C₆H₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{array} \right.$

Die Darstellung geschah durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von o-Nitrobenzylchlorid und m-Nitranilin (1 Mol. zu 2 Mol.). Die in einem Kolben befindliche Mischung wurde im Oelbade auf 120° erhitzt, bis die Anfangs dünnflüssige Masse

¹⁾ Aus der Inaug.-Dissert. des Verf.: „Ueber m-Amidophenyldihydrochinazolin, Erlangen 1890.

krystallinisch erstarrte. Nach dem Erkalten wurde die gepulverte Schmelze mehrmals mit Wasser, das mit etwas Salzsäure angesäuert worden war, ausgekocht, und auf diese Weise das Reactionsprodukt vom salzsauren m-Nitranilin getrennt.

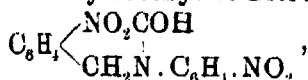
Das meist bräunlich gefärbte o-Nitrobenzyl-m-nitranilin wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure gereinigt und so in Gestalt gelber Nadeln oder goldglänzender Blättchen vom Schmelzp. 142° — 143° erhalten, die sich unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol löslich erwiesen.

Die Verbindung zeigt kaum basische Eigenschaften. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,13 Grm. Substanz gaben 0,2745 Grm. CO_2 u. 0,0615 Grm. H_2O .
0,1993 Grm. Substanz gaben 27 Ccm. N bei 14° u. 730 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$:
C	57,59	57,14 %
H	5,26	4,08 „
N	15,30	15,38 „

o-Nitrobenzylformyl-m-nitranilin,

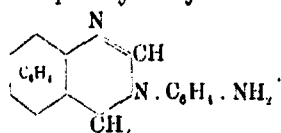


bildet sich in sehr guter Ausbeute bei zwei- bis dreistündigem Kochen der vorstehend beschriebenen Verbindung mit conc. Ameisensäure. Das Reactionsprodukt krystallisirt beim Erkalten zum grössten Theile aus. Der in Lösung gebliebene Rest wird durch Wasser gefällt. Zur Reinigung krystallisirt man die Substanz aus heissem Eisessig um, aus welchem sie in kleinen, schwach grau gefärbten, kurzen Prismen vom Schmelzp. 140° ausschiesst, die sich schwer in Alkohol, Essigäther und Benzol, leichter in Eisessig, Amylalkohol und Chloroform lösen. Aus letzterem krystallisirt die Formylverbindung in schönen, langen Nadeln, welche Krystallchloroform enthalten und nach kurzer Zeit unter Abgabe des letzteren verwittern.

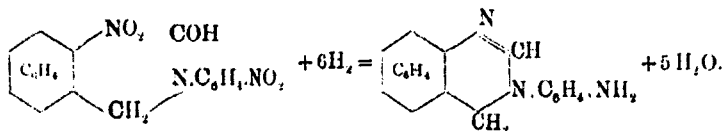
0,1797 Grm. Substanz gaben 0,3651 Grm. CO_2 u. 0,0653 Grm. H_2O .
0,1903 Grm. Substanz gaben 23 Ccm. N bei 13° u. 740 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$:
C	55,41	55,81 %
H	4,03	3,65 „
N	13,90	13,95 „

3(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolin,



Die Base entsteht durch Reduction des Nitrobenzylformyl-m-nitranilins in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure:



Die Reaction vollzieht sich rasch und mit ziemlicher Heftigkeit. Es empfiehlt sich, keinen zu grossen Ueberschuss von Zinn anzuwenden und nur kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Zur Abscheidung des Zinndoppelsalzes der Base wird die Lösung mit Wasser verdünnt und der Alkohol durch Erwärmen verflüchtigt. Beim Erkalten scheidet sich die Zinnverbindung (s. unten) krystallisirt und in guter Ausbeute ab.

Behufs Zerlegung derselben wurde sie anfänglich mit Kalilauge oder Schwefelammon verrieben, wobei jedoch die freie Base, welche auffallender Weise sich in den genannten Reagentien nicht unerheblich löst, nur in geringen Mengen erhalten wurde. Auch die Zersetzung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff ergab kein befriedigendes Resultat.

Dagegen gelingt die Isolirung des Chinazolins leicht durch inniges Verreiben des Doppelsalzes mit gelber Schwefelkaliumlösung bei Zimmertemperatur. Nach beendigter Einwirkung wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt und der gut ausgewaschene Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wurde die Base zur Reinigung in das gut krystallisirende Chlorhydrat (s. unten) übergeführt und aus diesem durch Zerlegen mit Alkali regenerirt. 10 Grm. der Formylverbindung lieferten nach dem angegebenen Verfahren 6 Grm. salzsaures Salz. Nimmt man die Zerlegung des letzteren in concentrirter, wässriger Lösung und unter guter Kühlung vor, so scheidet sich die Chinazolinbase in krystallinischen Flocken ab, die sich ziemlich schwer in Wasser und

Ligroin, leicht in verdünnten Mineralsäuren und den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen.

Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in flachen Nadeln, aus Wasser und Benzol-Ligroin in weissen Blättern, die bei 147° schmelzen und nicht unzersetzt destilliren. An der Luft färben sich die Krystalle durch Oxydation oberflächlich erst roth, dann braun. Noch rascher geht diese Zersetzung in Lösung vor sich; so färbt sich z. B. die wässrige Lösung der Base erst violett, dann dunkelroth und verharzt schliesslich vollständig.

0,2152 Grm. Substanz gaben 0,5932 Grm. CO₂ u. 0,117 Grm. H₂O.
0,2131 Grm. Substanz gaben 35 Ccm. N bei 15° u. 745 Mm. Druck.

Gefunden:		Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ N ₃ :
C	75,18	75,94 %
H	6,04	5,83 „
N	18,85	18,83 „

Das Chlorhydrat, C₁₁H₁₃N₃ · 2HCl, wurde erhalten sowohl durch Auflösen der freien Base in Salzsäure, als auch durch Zerlegung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Einengen des Filtrates. Es krystallisirt in weissen Nadeln, die sich leicht in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol lösen, bei 230°—232° schmelzen und sich bei längerem Liegen an der Luft, besonders leicht in Lösung, durch Oxydation roth färben.

0,2231 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2184 Grm. AgCl.

Gefunden:		Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ N ₃ · 2HCl:
HCl	24,89	24,66 %

Das aus Wasser krystallisirte Salz zeigte einen geringen, aber constanten Gehalt an Krystallwasser, der ungefähr 1/2 Mol. entspricht.

1. 0,2985 Grm. Substanz gaben 0,273 Grm. AgCl.

0,3645 Grm. Substanz gaben 0,013 Grm. H₂O.

2. 0,2925 Grm. Substanz gaben 0,215 Grm. AgCl.

0,3345 Grm. Substanz gaben 0,0125 Grm. H₂O.

3. 0,3885 Grm. Substanz gaben 0,0135 Grm. H₂O.

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.	3.	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ · 2HCl · 1/2 H ₂ O:
HCl	23,26	23,52	—
H ₂ O	3,58	3,73	23,98 %
		3,47	2,95 „

Das Zindoppelsalz, C₁₄H₁₃N₃(HCl · SnCl₂)₂, wie es sich bei der Reduction des o-Nitrobenzylformyl-m-nitranilins mit

Zinn und Salzsäure bildet (s. oben), krystallisirt in schwach gelblich gefärbten, bei 264° schmelzenden Nadeln, die sich fast gar nicht in Wasser oder Alkohol in der Kälte, wohl aber in heissem, salzsäurehaltigem Alkohol lösen.

0,3189 Grm. Substanz gaben 0,1891 Grm. SnO_2 .

0,4225 Grm. Substanz gaben 0,5487 Grm. AgCl .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Sn}_2\text{Cl}_6$:
Sn	34,86	35,02 %
Cl	31,83	31,60 %

Das Platindoppelsalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates als hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der sich in Wasser und Alkohol auch in der Wärme fast gar nicht löst. Bei längerem Erhitzen wird das Doppelsalz unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt; dagegen löst es sich in heisser, alkoholischer Salzsäure und krystallisirt daraus in gelben Nadelchen, die sich bei 240° unter Schwarzfärbung zersetzen.

0,3481 Grm. Substanz gaben 0,1088 Grm. Pt.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{PtCl}_6$:
Pt	31,25	30,81 %

Golddoppelsalz. Goldchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes einen gelben, unbeständigen Niederschlag, der sich in kürzester Zeit unter Goldabscheidung zersetzt.

Oxalat, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Trägt man eine concentrirte, alkoholische Lösung der freien Base in alkoholische Oxalsäurelösung, letztere im Ueberschuss, ein, so fällt das Salz als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich leicht in Wasser, fast gar nicht in Alkohol löst. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in weissen Nadeln vom Schmelzp. 157° — 159° .

0,1943 Grm. Substanz gaben 23 Ccm. N bei 17° u. 745 Mm. Druck.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$:
N	13,46	13,42 %

Das Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, fällt beim Vermischen der Componenten in alkoholischer Lösung als gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich mässig in heissem Eisessig, fast gar nicht in Wasser und Alkohol löst. Schmelzpunkt 189° .

Die durch Alkali abgeschiedene Verbindung ist in Aether unlöslich, das in derselben enthaltene Jod ist nicht durch Alkali, wohl aber durch Silberoxyd eliminirbar.

Die Substanz zeigt somit die Eigenschaften der quaternären Ammoniumjodide.

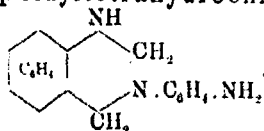
Zur Darstellung des erstgenannten Jodhydrates wird das m-Amidophenyldihydrochinazolin mit dem dreifachen Gewicht Jodmethyl und ebenso viel Methylalkohol 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsprodukt zum grössten Theile in fast farblosen Krystallen ab. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, um unangegriffenes Jodmethyl zu verflüchtigen, und dann aus wenig Methylalkohol oder aus Alkohol-Aether umkrystallisirt. Der Körper erwies sich als einheitlich. Er ist leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Methyl- und Aethylalkohol, unlöslich in Aether. Aus Wasser krystallisirt das Salz in grossen, sternförmig gruppirtten Krystallen, welche bei 153° schmelzen.

0,2966 Grm. Substanz gaben 0,2784 Grm. AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_3J_2$:
8	50,72
	50,09 %.

Setzt man zur wässrigen Lösung des jodwasserstoffsäuren Salzes Natronlauge, so fällt das m-Methylamidophenyldihydrochinazolinjodmethylat als Oel aus, das nach einiger Zeit krystallinische Form annimmt. Es ist, wie schon erwähnt, unlöslich in Aether, mässig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Aus heissem Wasser, in welchem es sich ziemlich leicht löst, krystallisirt es in kleinen Prismen, die unter dem Mikroskop gitterförmige Anordnung zeigen, bei 185° schmelzen und nach einiger Zeit Zersetzung erleiden.

m-Amidophenyltetrahydrochinazolin,



Die Reduction der Dihydrobase vollzieht sich am glattesten bei Anwendung von metallischem Natrium. Aber auch durch längere Behandlung mit Zinn und Salzsäure kann das Tetrahydrür erhalten werden. Doch bietet seine Isolirung und

Reindarstellung auf letzterem Wege erhebliche Schwierigkeiten dar und ist mit grossen Verlusten verknüpft.

Die Reduction der Base mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung geschah in bekannter Weise. Auf Zusatz von Wasser fällt die Tetrahydrobase in Gestalt feiner, weisser, glänzender Nadelchen aus, deren Verhalten gegen Lösungsmittel ungefähr dasselbe des Ausgangsproduktes ist. Aus Aether krystallisirt die neue Verbindung in Blättchen. Von der Dihydrobase unterscheidet sie sich hauptsächlich durch ihren höheren Schmelzpunkt — 156° — und ihre grosse Luft- und Lichtbeständigkeit.

0,2003 Grm. Substanz gaben 0,543 Grm. CO_2 u. 0,1233 Grm. H_2O .

0,2251 Grm. Substanz gaben 35,5 Ccm. N bei 13° u. 747 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$:
C	73,93	74,66 %
H	6,84	6,67 „
N	18,76	18,67 „

Das Chlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$, wurde sowohl aus der freien Base, als auch durch Zerlegen des Zinndoppelsalzes (s. unten) mit Schwefelwasserstoff erhalten. Es bildet schöne, weisse Nadeln, die sich bei 210° unter Schwärzung zersetzen und sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen. Ebenso wie die freie Base zeichnet sich auch das salzsaure Salz durch seine grössere Beständigkeit gegenüber dem Chlorhydrat der Dihydrobase aus, welches letztere an der Luft sowohl in festem Zustande, wie auch in Lösung ziemlich rasch in gefärbte, amorphe Oxydationsprodukte umgewandelt wird.

0,1942 Grm. Substanz gaben 0,1847 Grm. AgCl .

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Cl}_2$:
HCl	24,19	24,49 %

Das Zinndoppelsalz, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3(\text{HCl} \cdot \text{SnCl}_2)_2$, bildet sich beim Vermischen der wässrigen Lösung des vorstehend beschriebenen Chlorhydrates mit Zinnchlorür und durch energische Reduction des o-Nitrobenzylformyl-m-nitranilins mit einem grossen Ueberschuss von Zinn und Salzsäure. Das Doppelsalz scheidet sich nach einiger Zeit in gelblich gefärbten Krystallen aus, welche sich fast gar nicht in Wasser, wohl aber in salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol und heisser

Salzsäure lösen. Die Krystalle zersetzen sich über 200° unter Auftreten weisser Nebel.

0,4179 Grm. Substanz gaben 0,184 Grm. SnO₂.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₄ H ₁₇ N ₃ Sn ₂ Cl ₆ :
Sn	34,63	34,91 %.

Das Platindoppelsalz, C₁₄H₁₇N₃·2HCl·PtCl₄, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes als braungelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen in Wasser oder Alkohol verändert. Die Substanz zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich über 200° unter Schwarzfärbung.

0,2544 Grm. Substanz gaben 0,0788 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₄ H ₁₇ N ₃ PtCl ₆ :
Pt	30,97	30,71 %.

Noch unbeständiger ist das Goldchloriddoppelsalz, welches beim Vermischen der Componenten in wässriger Lösung als gelber Niederschlag ausfällt, der sich sofort schon in der Kälte unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzt.

V. Synthese des 3(n)-Allyldihydrochinazolins;

von

K. Stollberg.¹⁾

o-Nitrobenzylallylamin $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow NO_2 \\ \searrow CH_2-NH-CH_2-CH \cdot CH_2 \end{matrix}$,
entsteht durch vierstündiges, rückfliessendes Kochen einer concentrirten, alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und Allylamin (etwas mehr als 2 Mol.). Nach beendigter Umsetzung wurde ein Theil des Lösungsmittels abdestillirt, der Rückstand mit ein paar Tropfen Salzsäure, dann mit Natriumacetatlösung im Ueberschuss versetzt und mit Wasser verdünnt. Die ölig ausfallende o-Nitrobase wird in Aether aufgenommen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die vom Aether getrennte,

¹⁾ Aus der Dissertation des Verf., Erlangen 1892.

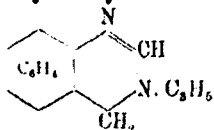
Formylverbindung wird dadurch als dickes, gelbliches Oel ab-
geschieden, welches sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Es
ist in Wasser so gut wie unlöslich, in jedem Verhältnisse
mischbar mit Aether, Alkohol, Essigäther, Eisessig und Benzol,
auch von concentrirten Mineralsäuren wird es gelöst, durch
Wasser aber daraus zum grössten Theile wieder gefällt, zum
Unterschied von der nicht formylirten Base, welche beständige
Salze liefert.

0,3048 Grm. Substanz gaben 0,6719 Grm. CO_2 u. 0,1666 Grm. H_2O .

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$:
C	60,12	60,00 %
H	6,07	5,45 „

Leitet man in die ätherische Lösung der Formylverbin-
dung gasförmige Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz
als halb feste, gelbliche Masse ab, die auch nach wochenlangem
Stehen nur zum kleinsten Theile krystallinisch erstarrt. Das
Salz ist wenig beständig; schon in feuchter Luft tritt Disso-
ciation ein.

3(n)-Allyldihydrochinazolin,



Während die Formylverbindungen der o-nitrobenzylirten,
aromatischen Basen durch Reduction mit Zinn und Salzsäure
mehr oder minder leicht in die entsprechenden Dihydrochima-
zoline übergehen, erleidet das o-Nitrobenzylformallylamin hier-
bei eine weitergehende Zersetzung unter Bildung rasch ver-
harzender, basischer Produkte, die nicht näher untersucht
wurden. Glatter verläuft die Reduction der Formylverbindung,
wenn dieselbe mit Zinkstaub und Essigsäure, oder mit Zink-
staub und Salzsäure in alkoholischer Lösung behandelt wird,
wobei stärkerer Erwärmung durch Kühlung mit Eiswasser
vorgebeugt werden muss. Das intermediär entstehende o-Amido-
benzylformallylamin verwandelt sich spontan unter Wasser-
abspaltung in das Allyldihydrochinazolin.

Dasselbe wird der vom unangegriffenen Zinkstaub befreiten,
alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether
entzogen und zur Reinigung zweckmässig in das gut krystalli-
sirende saure Oxalat (s. unten) übergeführt.

Die aus diesem Salze regenerirte Base stellt ein schwach gelblich gefärbtes, leicht bewegliches Oel von coniinartigem Geruch und intensiv bitterem Geschmack dar, nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren und mit den meisten organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, in jedem Verhältnisse mischbar. Die Base ist nicht ganz unzersetzt destillirbar; ihr Siedepunkt liegt bei 280°—290°. Licht und Luft bewirken nach kurzer Zeit eine immer mehr zunehmende Dunkelfärbung und Zersetzung.

Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.

0,3457 Grm. Substanz gaben 0,9711 Grm. CO, u. 0,21 Grm. H₂O.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ :
C	76,81	76,74 %
H	6,75	6,97 „

Das Chlorhydrat, C₁₁H₁₂N₂.HCl, fällt beim Einleiten gasförmiger Salzsäure in die absolut ätherische Lösung der Base als rasch krystallinisch werdendes Oel aus. Durch Krystallisation aus Alkohol-Aether erhält man es in Gestalt feiner, weisser Nadeln, oder bei langsamer Ausscheidung in gut ausgebildeten, derben Krystallen. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Salz in farblosen, durchsichtigen Tafeln, aus Wasser in eisblumenähnlichen Gebilden. Der Schmelzpunkt des in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslichen Chlorhydrates liegt bei 165°.

0,315 Grm. Substanz gaben 0,2136 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ .HCl:
HCl	17,25	17,51 %

Das Bromhydrat, C₁₁H₁₂N₂.HBr, wurde wie das vorstehend beschriebene Salz dargestellt. Es fällt direct krystallinisch aus. Aus Alkohol krystallisirt es in grossen Tafeln, aus Alkohol-Aether in weissen, bei 168° schmelzenden Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,2375 Grm. Substanz gaben 0,176 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ .HBr:
HBr	31,88	32,02 %

Ein Perbromid scheidet sich auf Zusatz von Brom zur wässrigen Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes als halb-feste Masse ab, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Jodwasserstoffsäures Salz, C₁₁H₁₂N₂.HJ. Die Base

wurde in reiner, mässig concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Anwendung eines geringen Ueberschusses gelöst und die Lösung im Exsiccator, vor Licht geschützt, verdunstet. Das Jodhydrat scheidet sich hierbei in schönen, weissen, kubischen Krystallen aus, welche bei 199° schmelzen und sich leicht in Wasser, mässig in Alkohol lösen.

0,1248 Grm. Substanz gaben 0,097 Grm. AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2 \cdot 11J$:
HJ 42,50	42,33 %.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates als hellgelber, dichter, amorpher Niederschlag aus, der beim Reiben mit einem Glasstabe rasch in die krystallinische Form übergeht. Das Doppelsalz ist fast unlöslich in heissem Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, wobei es zum grössten Theil zersetzt wird. Ein Theil des der Zersetzung entgangenen Doppelsalzes krystallirt beim Erkalten in kleinen, dunkelgelben, glänzenden Krystallkörnchen vom Schmelzp. 191° — 192° aus.

0,2056 Grm. Substanz gaben 0,0524 Grm. Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2 \cdot PtCl_6$:
Pt 25,49	25,86 %.

Saures Oxalat, $C_{11}H_{12}N_2 \cdot C_2H_2O_4$. Dieses gut krystallisirende Salz dient, wie schon erwähnt, zur Reindarstellung der freien Base. Wird die trockne, ätherische Lösung der Rohbase, wie man sie bei der Reduction des o-Nitrobenzylformallylamins erhält, in überschüssige, alkoholische Oxalsäurelösung eingetragen, so scheidet sich das Salz als bräunlich gefärbte, halb feste Masse ab, welche rasch krystallinische Beschaffenheit annimmt. Durch Umkrystallisiren der Fällung aus Alkohol-Aether oder Wasser wird sie gereinigt. Aus ersterem Lösungsmittel scheidet sich das Salz in zu Drusen vereinigten, kleinen, weissen Prismen, aus letzterem in schönen, gefederten Nadeln aus. Es schmilzt bei 172° und löst sich leicht in heissem Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

1. 0,1223 Grm. Substanz gaben 0,266 Grm. CO_2 u. 0,0629 Grm. H_2O .

2. 0,1846 Grm. Substanz gaben 0,399 Grm. CO_2 u. 0,091 Grm. H_2O .

3. 0,0215 Grm. Substanz gaben 0,465 Grm. CO_2 u. 0,112 Grm. H_2O .

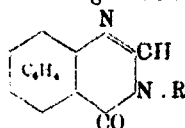
	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{11}H_{14}N_2O_4$:
C	59,32	58,95	58,98	59,54 %
H	5,71	5,47	5,79	5,34 ..

Pikrat, $C_{11}H_{13}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Wird die ätherische Lösung der freien Base in überschüssige, alkoholische Pikrinsäurelösung eingetragen, so fällt das Salz als gelber, krystallinischer Niederschlag, welchen man aus heissem Alkohol, worin er nur mässig löslich ist, in gelben, seideglänzenden Nadeln oder Flittern vom Schmelzpt. 172° — 173° erhält.

0,0887 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. N bei 13° u. 735 Mm. Druck.

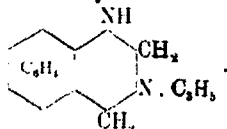
	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_5O_7$:
N	17,94	17,45 %.

Während die durch aromatische Reste substituirten Dihydrochinazoline bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die entsprechenden Ketoverbindungen von der allgemeinen Formel



liefern, erleidet das Allyldihydrochinazolin unter den gleichen Versuchsbedingungen eine weitergehende Zersetzung. Neben Kohlensäure und amorphen Substanzen fand sich in der alkalischen Lösung eine aus Wasser in Nadeln krystallisierende Säure, aber in so geringer Menge, dass ein Studium derselben nicht möglich war. Da es nicht gelang, die gesuchte Ketobase zu isoliren, wurden die Versuche abgebrochen.

Allyltetrahydrochinazolin,



Das Allyldihydrochinazolin, welches sowohl im Ring als auch in der Seitenkette je eine Doppelbindung enthält, konnte bei der Reduction mit metallischem Natrium zwei oder vier Wasserstoffatome aufnehmen. Die Analyse des Reduktionsproduktes und seines oxalsauren Salzes (s. unten) ergab Zahlen, welche der Formel $C_{11}H_{11}N_2$ entsprechen; es war mithin nur 1 Mol. Wasserstoff addirt worden. Die Base $C_{11}H_{11}N_2$ konnte entweder Allyltetrahydrochinazolin oder Propyldihydrochinazolin sein, je nachdem die Wasserstoffaufnahme im Ring oder in der Seitenkette stattgefunden hatte. Unter Berücksichtigung der Thatsache, dass alle bisher in dieser Richtung untersuchten

Dihydrochinazoline durch Reduction mit Natrium leicht in Tetrahydrür übergehen, darf angenommen werden, dass auch beim Allyldihydrochinazolin die im Ringe enthaltene Doppelbindung in die einfache übergegangen sei.

Die Reduction geschah in bekannter Art. Es wurde darauf geachtet, keinen allzu grossen Ueberschuss von metallischem Natrium anzuwenden. Aus der mit Wasser zersetzten und verdünnten Reductionsmasse wurde die sich ölig abscheidende Base durch Extraction mit Aether gewonnen. Nach dem Trocknen des ätherischen Auszuges und Abdestilliren des Lösungsmittels wird der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge der Base geht fast unzersetzt bei 265° — 275° über.

Bei wiederholter Destillation der Fraction 265° — 275° siedete die neue Base nahezu constant bei 270° — 272° . Das Tetrahydrür ist ein farbloses, leicht oxydirbares, in Wasser fast unlösliches Oel von ausgesprochen basischem Geruch, welches sich nach kurzer Zeit gelb und allmählich unter Zersetzung immer dunkler färbt.

0,441 Grm. Substanz gaben 0,9539 Grm. CO_2 u. 0,2511 Grm. H_2O .

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$:
C	75,61	75,86 %
H	8,11	8,04 „

Das nur schwierig krystallisirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Chlorhydrat wurde nicht näher untersucht.

Das saure Oxalat, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, erhält man durch Eintragen der Base in überschüssige, alkoholische Oxalsäurelösung und Fällung des Salzes mit Aether. Es scheidet sich anfangs amorph ab, nimmt aber nach einiger Zeit krystallinische Beschaffenheit an. Das Salz ist in kaltem Wasser nicht gerade leicht löslich. Bei langsamer Abscheidung aus der mit etwas Aether versetzten, alkoholischen Lösung gewinnt man es in grossen, zu Drusen gruppirten, wasserklaren, zugespitzten Prismen, welche bei 164° schmelzen.

0,1634 Grm. Substanz gaben 0,3533 Grm. CO_2 u. 0,0929 Grm. H_2O .

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$:
C	58,96	59,09 %
H	6,32	6,06 „

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXV. Ueber die Constitution des Benzols;

von

Ad. Claus.

Nachdem vor etwa anderthalb Jahren Ad. v. Baeyer auf Grund seiner Studien „Ueber die Reductionsprodukte der Phtalsäure“¹⁾ zu dem Endresultat²⁾ gekommen war:

„dass die Claus'sche Benzolformel die einzige ist, welche die Bildung von Benzoësäure bei der vorsichtigen Oxydation der $\Delta^{2,0}$ -Dihydrophtalsäure erklärt,“

und an anderer Stelle³⁾ direct ausgesprochen hatte:

„er werde auf Grund neuer Thatsachen den Beweis zu führen suchen, dass die Formel von Claus mit der Einschränkung, dass . . . etc., diesen Thatsachen am besten entspricht.“

schien es mir damals nicht nöthig, ja nicht einmal im Interesse der Sache liegend, die Discussion über die „Theorie des Benzols“ gegen v. Baeyer fortzuführen, wenn ich freilich in Betreff seiner verschiedenen weiteren Erörterungen den in dem citirten Aufsatz über diesen Gegenstand geltend gemachten Ansichten auch damals ebenso wenig zuzustimmen vermochte, wie heute.

Zunächst aber war mit der, wenn auch noch eingeschränkten und verklausulirten, Anerkennung der Centralbindungen im Benzolkern, zumal nach den vorausgegangenen heftigen Kämpfen dagegen, im Princip offenbar genug erreicht — und die eingehendere Erörterung der weiteren sich daran anknüpfenden Fragen schien mir nach diesem Erfolg durchaus nicht so sehr zu eilen, sondern am besten auf eine spätere, vielleicht günstigere Zeit vertagt zu werden, wenn neue Erfahrungen und Beobachtungen die specielle Veranlassung dazu geben und event. auch neue Unterlagen dafür bieten würden.

Eine derartige Veranlassung scheint mir nun in der That neuerdings gegeben zu sein, und zwar durch die interessanten

¹⁾ Ann. Chem. 269, 145.

²⁾ Das. S. 183.

³⁾ Das. S. 177.

Ergebnisse von Stohmann's¹⁾ calorimetrischen Untersuchungen über die hydrirten Abkömmlinge des Benzols. Von diesen Ergebnissen geht das Urtheil ihres Erforschers dahin, dass sie im vollsten Einklang mit den von Ad. v. Baeyer über die Constitution des Benzols und seiner Derivate ausgesprochenen Anschauungen ständen, und damit ist denn direct der Anstoss gegeben, auf diese letzteren die Diskussion zurückzuführen.

Wie in dem oben gegebenen Citat nicht näher ausgeführt ist, hat v. Baeyer zunächst die Annahme der Diagonalformel und der centralen Bindungen für das Benzol ausdrücklich nur unter der Beschränkung gemacht:

„dass Parabindungen nur so lange als existirend anzunehmen seien, als der Benzolkern intakt bleibt;“

„dass also die Sprengung einer einzigen Parabindung den Uebergang der beiden anderen Centralbindungen in doppelte Bindungen zur Folge hätte.“

Weiter aber erkennt v. Baeyer am Schluss seiner theoretischen Ausführungen²⁾ die Centralformel doch wieder nicht mehr für alle Derivate des intakten Benzolkernes an. Für das Phloroglucin z. B. nimmt er es als durch das Verhalten dieser Verbindung gegen Phenylhydrazin geradezu bewiesen an, „dass es ein Abkömmling des Kekulé'schen Benzols sei und wirklich drei doppelte Bindungen enthalte;“ — und er spricht sich zuletzt wörtlich dahin aus:

„dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren könne, die als tautomer zu betrachten seien, in dem Sinn, dass jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukomme.“

Wenn diese Ansicht in der Form, wie sie hier von der Doppelsexistenz des Benzolkernes ausgesprochen ist, auf den ersten Blick geeignet erscheint, als etwas ganz Neues zu überraschen, und die Meinung hervorrufen könnte, als ob die Diagonalformel mit der ihr von mir gegebenen Interpretation für die Chemie des Benzols nicht ausreichend wäre und nicht allen bekannten Thatsachen Rechnung zu tragen ver-

¹⁾ Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig, 3. Juli 1893, S. 477 ff.

²⁾ Ann. Chem. 269, 188.

möge; so wird eine etwas eingehendere Ueberlegung um so leichter erkennen lassen, dass in Wahrheit beides nicht zutrifft, dass vielmehr derselbe Gedanke, welcher aus Veranlassung einzelner bestimmter experimenteller Beobachtungen v. Baeyer hier zu der Hypothese von einer Doppelconstitution des Benzols geführt hat, in allen meinen Veröffentlichungen über die Constitution des Benzols schon seit Jahren in dem von mir entwickelten Begriff der Centralbindung nicht nur zum deutlichen Ausdruck gebracht ist, sondern, wie mir scheint, die einfachste und natürlichste Erklärung gefunden hat. — Die Möglichkeit, dass v. Baeyer diese meine Auffassung bei der Besprechung meiner Benzolformel so ganz ausser Betracht lassen konnte, ist wohl nur in dem Umstand zu finden, dass er für die inneren, sogenannten diagonalen, besser als „centrale“ bezeichneten Bindungen nur die in ihnen sich ausdrückenden Beziehungen der paraständigen Kohlenstoffatome berücksichtigt und diese Bindungen wieder nur als einzelne und einfache Parabindungen in seine Erörterungen einführt, — während ich allerdings seit Jahren¹⁾ meine Benzolformel ausdrücklich gerade gegen diesen einseitigen Begriff der Diagonalbindung zu verwalten bestrebt bin und das Wesen der aromatischen Verbindungen gerade auf den gemeinschaftlichen Ausgleich der inneren Valenzen in einem gemeinschaftlichen Schwerpunkt zurückführe, wodurch für die centralen Valenzen natürlich nicht nur der paraständigen Kohlenstoffatome, sondern ebenso auch der zu einander in Orthobeziehung stehenden Kohlenstoffatome u. s. w. directe Bindung und unmittelbarer Zusammenhang ausgedrückt ist. — Von einem Gegensatz meiner Centralformel zu der Kekulé'schen Benzolformel — wie er unbegreiflicher Weise trotz aller meiner Bemühungen von Zeit zu Zeit immer wieder von Neuem in unserer Literatur behauptet und bald von dieser, bald von jener Seite zum beliebten Ausgangspunkt

¹⁾ Diese Interpretation der centralen Benzolformel habe ich zuerst im Jahre 1887 in den Berichten 20, 1424 kurz entwickelt — und seitdem in diesem Journ. in einer ganzen Reihe von Aufsätzen — namentlich im Anschluss an Experimentaluntersuchungen v. Baeyer's, Bamberger's, Zincke's etc. — ausführlich vertreten; vergl. dies. Journ. [2] 37, 455; 40, 69; 42, 24, 260, 459; 43, 321 u. A.

theoretischer Speculationen gemacht wird, — kann also absolut keine Rede sein. Die Kekulé'sche Formel ist eben keine Constitutionsformel, sondern repräsentirt nur ein einzelnes bestimmtes Lösungsschema¹⁾, nach welchem die innere Benzolbindung in Reaction treten kann. Und die Thatsachen, welche neuerdings v. Baeyer (a. a. O.) dazu geführt haben, zwei verschiedene Constitutionsformeln für die Benzolderivate anzunehmen, — die eine mit starren Parabindungen, die andere mit unbeweglichen Doppelbindungen, — finden ebenso, wie alle früheren Beobachtungen, ohne dass es nöthig ist, auch noch die Hypothese der Tautomerie hineinzuziehen, in meiner Benzolformel einen einheitlichen Ausdruck. Denn die sechs innern, central vereinigten Valenzen des Benzolkerns können vermöge ihrer gegenseitigen Beziehungen bald wie einfache Parabindungen, bald wie Orthobindungen — ohne im engern Sinn, d. h. ausschliesslich weder das eine, noch das andere zu sein — zur Wirkung kommen und in Reaction treten. Weiter aber ist auch in Wirklichkeit durch alle Versuche Nichts nachgewiesen; und wenn wir demnach über die wahre Bindung dieser sechs sogenannten inneren Benzolvalenzen nur das Eine sicher wissen, dass die Chemie des Benzols heute ebenso wenig mit der Annahme von Parabindungen allein, wie mit der von Orthobindungen allein auskommen kann, sondern bald mit dem Lösungseffect der einen, bald mit dem der anderen zu rechnen hat, dann kann ich es zunächst ruhig abwarten, ob man lieber der Auffassung meiner Centralformel, in welcher beide Bindungen zugleich ihren Ausdruck finden, folgen will, oder ob man v. Baeyer's Hypothese von der Doppelconstitution des Benzols den Vorzug geben will.

Jedenfalls muss v. Baeyer nach seiner Tautomerietheorie annehmen, dass die drei doppelten Bindungen, wie sie den einen Zustand des Benzolkernes charakterisiren, in das System von den drei Parabindungen der anderen Benzolmodification unter Umständen übergehen können, und dass ebenso das Umgekehrte vor sich gehen kann. Warum es dann so unannehmbar²⁾ sein soll, dass ein Paar doppelter Bindungen in ein System

¹⁾ Vergl. besonders dies. Journ. [2] 43, 386 ff.

²⁾ Ann. Chem. 269, 188.

von zwei Parabindungen übergehen kann, oder, wie ich es für wahrscheinlich halte, sich zu einer gemeinsamen Bindung, zu einer viervalenzigen Centralbindung vereinigt, kann ich nicht einsehen. Dem entsprechend muss ich dann auch die von v. Baeyer für die Diagonalformel geforderte Einschränkung ablehnen, dass mit der Auflösung einer solchen inneren Bindung die restirenden vier inneren Valenzen in sogenannte Doppelbindungen übergehen „müssten“. — Dass in den aus einer ersten Addition entstehenden Derivaten der Benzolreihe, — und dazu gehört natürlich auch das Chinon etc. —, soweit für dieselben die zweite Addition (namentlich mit Brom) studirt worden ist, diese immer nur in Ortho- und keinmal in Parastellung beobachtet¹⁾ werden konnte, habe ich keinen Grund, irgend wie in Zweifel zu ziehen: Aber selbst wenn man mit v. Baeyer aus diesen bis jetzt bekannten Thatsachen den erweiterten Schluss als bewiesen ziehen wollte, dass überhaupt die zweite Addition an den Benzolkern stets nur in Orthostellung erfolgen müsste, so würde damit an und für sich die viervalenzige Centralbindung in den Dihydrobenzolen und ihren Derivaten durchaus nicht widerlegt sein, vielmehr würde sich für die beiden Formen der partiellen, viervalenzigen Centralbindung, wie sie sich schematisch in den folgenden Zeichnungen darstellen:



nichts weiter als die Folgerung ergeben, dass, sobald nur noch vier Valenzen mit einander in centraler Bindung stehen, diese bei Addition stets als Orthopaare zur Lösung und zur Reaction kommen: eine Folgerung, die sich mit dem von mir für die Centralbindung — als durchaus nicht identisch mit Parabindung — entwickelten Begriff nicht im entferntesten im Widerspruch befindet. — Dass bereits in den Produkten der ersten Addition doppelte Bindungen aus dem Grund angenommen werden müssten, weil aus doppelten Bindungen auch Orthoadditionen hervorgehen, das wäre kein berechtigter Schluss, und ebenso wenig wird durch die Angabe v. Baeyer's²⁾:

¹⁾ Ann. Chem. 269, 188.

²⁾ Das.

„dass sich die Dihydrosäuren genau ebenso in Bezug auf Festigkeit der Bindungen verhalten, wie die Tetrahydrosäuren“

der Beweis geliefert, dass deshalb in den Dihydroverbindungen absolut keine andere, als gerade nur zweimal die doppelte Bindung sein könnte.

Gehe ich nach diesen allgemeineren theoretischen Bemerkungen speciell auf die Besprechung der von Stohmann für die hydrirten Benzolderivate nachgewiesenen thermochemischen Beziehungen über, so muss ich mich vor Allem gegen den ersten¹⁾ und als sicherstes Ergebnis ausgesprochenen Schluss wenden:

„Im Benzolkern könnten auf Grund der thermischen Verhältnisse nicht drei gleichwerthige Doppelbindungen vorhanden sein.“

Dieser Schluss ist absolut ungerechtfertigt: Denn die von Stohmann nachgewiesene Thatsache, dass der Verbrennungswerth des Dihydrobenzols um 88,2 Cal. grösser ist, als der des Benzols, während der Verbrennungswerth des Tetrahydrobenzols nur um 44 Cal. grösser ist, als der des Dihydrobenzols, beweist nicht, dass im intakten Benzolkern die beiden Bindungen, von denen in der Dihydroverbindung nur eine, und welche in der Tetrahydroverbindung beide zur Addition von Wasserstoff gedient haben, schon ungleichwerthig sind, sondern beweist nur, dass im Dihydrobenzol zur Lösung derjenigen Bindung, welche bei der Bildung des Tetrahydrobenzols die Aufnahme des zweiten Wasserstoffpaares vermittelt, eine andere Energiemenge erforderlich ist, als im Benzol die Lösung der bei der Bildung des Dihydrobenzols zur Wirkung kommenden Bindung in Anspruch nimmt. — Oder anders ausgedrückt, es ist nicht nur sehr gut denkbar, sondern es harmonirt vielmehr durchaus mit den aus manchen sonstigen Beobachtungen in der Chemie abgeleiteten Begriffen: dass, nachdem im Benzol der Kekulé'schen Construction von den drei gleichwerthigen Doppelbindungen eine für eine Addition

¹⁾ Stohmann, a. a. O. S. 483.

aufgebraucht ist, in der neuen Verbindung zur Ausführung der gleichen Reaction mit einer der beiden sonst unverändert gebliebenen Doppelbindungen andere Verhältnisse zur Geltung kommen. — Umgekehrt aber wird man ebenso den Umstand, dass sich beim Vergleich der Verbrennungswerthe einerseits zwischen Dihydro- und Tetrahydro-, andererseits zwischen Tetrahydro- und Hexahydro-Benzol als Differenzen annähernd oder nahezu gleiche Zahlen ergeben, nicht als einen Beweis ansehen können, dass in der Dihydroverbindung zweimal diejenige Bindungsform vorhanden sein müsste, welche in der Tetrahydroverbindung die Addition zu Hexahydrobenzol vermittelt.

Zu einer wesentlich anderen Auffassung gelangt man, wenn man nicht von den Differenzen der für die verschiedenen Verbindungen gefundenen Zahlen, von denen es ja doch immerhin noch fraglich erscheint, ob sie wirklich direct und so ohne Weiteres vergleichbare Grössen repräsentiren, ausgeht, sondern wenn man die Verbrennungswerthe der einzelnen Verbindungen an sich in Betracht zieht. Dann muss sofort der wesentliche Unterschied ins Auge fallen, dass Benzol und Dihydrobenzol endotherme, dagegen Tetrahydrobenzol sowie die weiterhydrirten Derivate exotherme Verbindungen sind¹⁾, — d. h. Benzol und Dihydrobenzol enthalten in ihrem Molekül einen Ueberschuss von Energie im Vergleich zu dem Verbrennungswerth, welcher sich aus ihrer Zusammensetzung theoretisch ($C = 94$ Cal. — $H_2 = 69$ Cal.¹⁾) berechnet, während Tetrahydrobenzol und die höher hydrirten Benzolderivate eine dazu gegensätzliche Gruppe bilden, deren Glieder umgekehrt bei der Verbrennung kleinere Werthe ergeben, als der theoretischen Berechnung aus ihrer Zusammensetzung entspricht.

Formel	Gefundener Werth	Theoretischer Werth	Differenz
C_6H_6	779,8 Cal.	771 Cal.	+ 8,8 Cal.
C_6H_8	848,0 „	840 „	+ 8,0 „
C_6H_{10}	892,0 „	909 „	-17,0 „
C_6H_{12}	938,2 „	978 „	-44,8 „
C_6H_{14}	991,2 „	1047 „	-55,8 „

¹⁾ Vergl. Stohmann, a. a. S. 480 ff.

Wenn man nun nicht ohne Weiteres den in der letzten Columne der vorstehenden Zusammenstellung hervortretenden Umschlag von positiven zu negativen Werthen geradezu unberücksichtigt lassen will, so wird man denselben nur mit dem Bau des Kohlenstoffkernes in Verbindung bringen können, da es sich um Verbindungen handelt, die nur aus Wasserstoff und Kohlenstoff bestehen. Und zwar wird man zur Erklärung dieses Umschlages eine gewisse Gegensätzlichkeit der Bindungsform, eine principielle Aenderung derselben und nicht etwa bloß eine Aenderung nur quantitativer Natur voraussetzen haben. Präcise ausgedrückt muss also die charakteristische Bindungsart des Benzolkernes ihrem Wesen, ihrem Princip nach in dem Dihydrobenzol noch erhalten sein, sie wird durch die Lösung von nur einer inneren Centralbindung noch nicht unmöglich, — während andererseits mit dem Uebergang der Dihydro- in die Tetrahydro-Verbindung, d. h. mit der Auflösung einer zweiten inneren Bindung im Sechsering die Bindungsart, welche das Charakteristische der Benzolkernstructure ausmacht, aufhört.

Es wird kaum einer eingehenderen Auseinandersetzung bedürfen, um zu zeigen, dass weder die Kekulé'sche Benzoltheorie mit den drei Doppelbindungen, noch die von Ad. v. Baeyer neuerdings der Diagonalformel beigelegte Auffassung den Anforderungen dieser Schlussfolgerung Genüge leistet. Nach der ersteren ist die im Benzol dreimal, im Dihydrobenzol zweimal vorhandene Doppelbindung im Tetrahydrobenzol noch einmal vorhanden, und von einem principiellen Unterschied in der Kernbindung dieser drei Verbindungen bringt diese Theorie überhaupt nichts zum Ausdruck. Die oben ausführlich besprochene Hypothese v. Baeyer's aber, nach welcher für die Diagonalformel des Benzols die Lösung einer einzigen Diagonalbindung den Uebergang der beiden anderen in Doppelbindungen zur Folge haben soll, legt den Principwechsel für die Kernbindung zwischen Benzol und Dihydrobenzol, nicht aber, wie es verlangt wird, zwischen die Dihydro- und die Tetrahydro-Verbindung. — Wie man sieht, ist demnach die Claus'sche Theorie der centralen Benzolbindung die einzige, welche die hier abgeleiteten Energieverhältnisse der durch Addition gebildeten Abkömmlinge des Benzols zum directen

Ausdruck bringt, und damit erscheint mir gerade dieser Theorie durch die Ergebnisse von Stohmann's calorimetrischen Forschungen eine wesentliche Stütze erwachsen zu sein.

In gewissem Sinne auffallend mag noch der Umstand besonders hervorgehoben werden, dass die Energieüberschüsse, welche die für Benzol und Dihydrobenzol experimentell festgestellten Verbrennungswärmen über die theoretisch sich für die Zusammensetzung dieser Verbindungen berechnenden Werthe ergeben, nahezu gleich gross sind, nämlich +8,5, resp. +8,0 Cal. betragen. Ohne vor der Hand weiteren theoretischen Betrachtungen Raum zu geben, sei dem gegenüber nur darauf hingewiesen, dass in dem Benzol eine durch ihre grosse Beständigkeit ausgezeichnete endotherme Verbindung vorliegt, während man im Allgemeinen gewohnt ist, einen Ueberschuss an Energie mit der entgegengesetzten Eigenschaft verknüpft zu sehen, und z. B. Stohmann¹⁾ auf Grund seiner umfangreichen, exakten Studien es „nicht zu gewagt hält, wenn man bei isomeren Verbindungen von ungleicher Beständigkeit den Ueberschuss an Energie, welchen die eine Isomere im Vergleich zu der anderen enthält, als die Ursache ihrer Labilität bezeichnen wollte.“

Bei dieser Veranlassung mag noch eine andere Abhandlung kurz besprochen werden, die, wenn sie sich auch nicht eigentlich direct und speciell mit dem Benzol selbst beschäftigt, doch wesentlich dazu bestimmt ist, für die Kekulé'sche Benzolformel mit den abwechselnd doppelten und einfachen Bindungen eine Lanze zu brechen. Ich meine die Veröffentlichung von W. Marckwald²⁾: „Ueber die Constitution der Ring-systeme.“

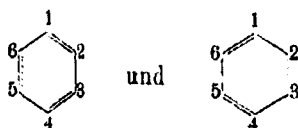
Wenn man zunächst, wie es von Marckwald geschieht, annimmt, dass in dem Ringsystem des Benzolkernes jedes der sechs Kohlenstoffatome mit seiner dritten, für den Zusammenhalt des Kernes verwendeten Valenz nicht an ein bestimmtes Kohlenstoffatom constant gebunden verbleibt, sondern in Folge

¹⁾ Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig: Sitzung 1. Aug. 1892, S. 327.

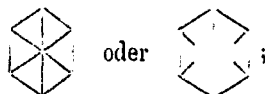
²⁾ Ann. Chem. 274, 331 ff.

seiner freien Oscillation diese dritte Valenz abwechselnd mit der dritten Valenz bald des einen, bald des anderen der ihm benachbart im Benzolring stehenden Kohlenstoffatome zum Ausgleich kommen lässt, dann ist damit zweifellos der Begriff der gewöhnlichen chemischen Bindungsform verlassen, welche nach der üblichen Auffassung in dem constant bleibenden Ausgleich je einer Valenz zweier bestimmter Atome besteht, und es ist, so zu sagen, die erste Station auf dem Wege zu der Theorie der centralen Bindungsform erreicht.

Sollen die zwei von Marckwald in zwei neben einander gezeichneten Formeln dargestellten Oscillationsphasen des Benzols:



in einem Formelbild einen einheitlichen graphischen Ausdruck finden, so wird sich dafür entweder die Diagonalformel, oder die centrische Formel v. Baeyer's ergeben müssen:



allein, ganz abgesehen von diesen Formelbildern, sobald man einmal, um bestimmten Reactionerscheinungen des Benzols Rechnung zu tragen, so weit geht, dass man für die Bindung dieser sechs, nun sagen wir kurz, inneren Valenzen die Möglichkeit eines ununterbrochenen Wechsels der durch sie verbundenen Kohlenstoffatome zugiebt, dann darf man consequenter Weise dieses Princip nicht allein auf die zu einander in Ortho-Beziehung stehenden, sogenannten benachbarten Kohlenstoffatome beschränken, sondern man muss annehmen, dass bei diesem fortwährenden Bindungswechsel alternirend auch die zu einander paraständigen Kohlenstoffatome durch den Ausgleich der ihnen zugehörenden inneren Valenzen mit einander in directe Verbindung gesetzt werden, — wenn anders man sich nicht dem gerechtfertigten Vorwurf aussetzen will, ebenso wichtige andere Reactionerscheinungen des Benzols, welche zweifellos auf directe Bindungsbeziehungen der zu einander

paraständigen Kohlenstoffatome zurückzuführen sind, geflissentlich übersehen zu haben.

Dass mit dieser Anschauung meine Theorie von der centralen Bindung, d. h. von dem gemeinschaftlichen Ausgleich der sechs inneren Valenzen in einem Centralpunkt, durchaus übereinstimmt, dass sie die erstere nur in eine andere, vereinfachte Form bringt, indem sie den Effect der constant wiederkehrenden Perioden, in welchen sich der Wechsel der Bindungen regelmässig wiederholt, als ein Ganzes zusammenfasst und es so ermöglicht, die graphische Darstellung der verschiedenen Bindungsphasen in einem einheitlichen Formelbild zu vereinigen, — das wird wohl nicht noch einmal einer besonderen Ausführung bedürfen: es wird genügen, auf meine frühere¹⁾, ausführliche Darlegung dieser Verhältnisse zurück zu verweisen.

In welcher Weise man sich nach Marckwald den Vorgang der in Parastellung am Benzolkern erfolgenden Additionen, z. B. die Entstehung der 1,2,5. Dihydroterephthalsäure, vorzustellen hat, darüber ist aus der angeführten Abhandlung nichts zu entnehmen: Sollte man dafür aber die seiner Zeit von A. d. v. Baeyer gegebene Erklärung²⁾ adoptiren wollen, nach welcher in diese Reaction gleichzeitig zwei Orthobindungen auf einmal eintreten, jedoch so, dass von jeder derselben nur eine Valenz wirklich der Hydrirung anheimfällt, während von den zugleich in Reaction gezogenen vier Valenzen diejenigen zwei, die nicht zur Hydrirung gelangen, sich zu einer neuen Orthobindung schliessen; — dann würde man ja direct zugegeben haben, dass die, die Additionsvorgänge des Benzols vermittelnden (sogen. inneren) Valenzen nicht immer nur als einzelne Paare in Thätigkeit treten, sondern dass zur Erklärung der sogen. Paraadditionen wenigstens für zwei Paare, also für vier Valenzen eine bestimmte Reactionsassociation vorausgesetzt werden muss, und damit ist offenbar, wenn auch zunächst nur für vier Valenzen das Princip einer gemeinschaftlichen inneren

¹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 332 ff. — S. 338 Anm. — Dass bei der hier citirten Darlegung damals auch die aus der Centralformel ableitbaren Bindungsbeziehungen der metaständigen Kohlenstoffatome mit in Betracht gezogen sind, ändert am ganzen Princip durchaus nichts, auch wenn heute für das reactionelle Hervortreten solcher Meta-Bindungsbeziehungen noch jeder experimentelle Anhalt fehlt.

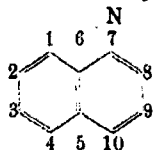
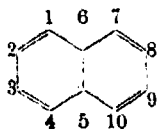
²⁾ Ann. Chem, 251, 278. — Vergl. Claus, dies. Journ. [2] 40, 75.

Beziehung anerkannt, wie sie in consequenter Ausdehnung auf die sechs inneren Benzolvalenzen die Grundlage für die Theorie der centralen Bindung bildet.

Wie man sieht, zu einer wahren Constitutionsformel, welche allen Reactionsfähigkeiten des Benzols zugleich und in einheitlicher Auffassung eine erschöpfende Erklärung gewähren könnte, wird auch durch Einführung des Begriffes von den hin- und herwechselnden Doppelbindungen die Kekulé'sche Formel nicht, sie ist vielmehr auch in dieser Form nicht mehr als ein Auslösungsschema, das sich auf die Wiedergabe und Erläuterung einer bestimmten Richtung der Benzolconstitution beschränkt. Im Uebrigen brauche ich, abgesehen von dieser allgemeinen Wahrung des Begriffes, zur Erreichung des dieser Abhandlung gesetzten Zweckes die Constitutionsfrage zunächst nicht weiter zu verfolgen, sondern ich kann mich, sehr im Interesse der Vereinfachung, hier ganz auf diejenige Auffassung des Benzols, von welcher aus Marckwald seine Schlussfolgerungen abgeleitet hat, beschränken, um die Unhaltbarkeit dieser Schlussfolgerungen auf ihrer eigenen Grundlage zu deduciren.

Im Anschluss an die beiden, oben citirten Oscillations-schemata des Benzolkernes heisst es a. a. O. S. 334 wörtlich weiter:

„Denkt man sich diese Oscillation aufgehoben, . . . so sind je drei Paare einfach und doppelt gebundener Nachbarkohlenstoffatome vorhanden. Dieser Fall würde vorliegen, sobald eine Orthostellung im Benzol derart besetzt ist, dass durch die Substituenten die mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome des Kernes an der freien Oscillation behindert werden; denn alsdann wären offenbar alle doppelten und einfachen Bindungen festgelegt. Ein Beispiel hierfür nun bildet das Naphthalin und Chinolin, welche nach der Kekulé'schen Benzolformel:

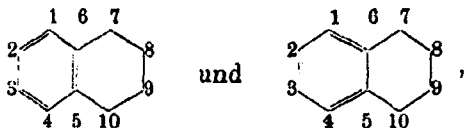


zu formuliren sind.“

Eine Begründung dafür, warum in diesen Verbindungen — der Einfachheit wegen sei zunächst nur das Naphtalin als Beispiel verfolgt — die Aufhebung der freien Oscillation angenommen werden muss, scheint Marckwald wohl nicht für nöthig gehalten zu haben, wenigstens habe ich mich vergeblich bemüht, aus seiner Abhandlung einen Grund für diese Hypothese abzuleiten.

Dass so, wie man etwa nach dem oben citirten Satz erwarten sollte, einfach die durch die Anlagerung eines zweiten Ringes erfolgte Besetzung einer Orthostellung im Benzol als solche den Grund zur Behinderung der freien Oscillation abgeben könnte, hat Marckwald selbst zweifellos und direct ausgeschlossen, da er im Verlauf seiner Auseinandersetzungen S. 348 ausdrücklich betont, dass im Tetrahydronaphtalin für den nichthydrirten Ring die freie Oscillation der sechs Kohlenstoffatome wieder ebenso unbehindert angenommen werden müsse, wie im einfachen Benzol.

Es bliebe demnach, um für die Festlegung der Bindungen im Naphtalin überhaupt einen Grund abzuleiten, nur noch das von Marckwald vorausgesetzte Vorhandensein von zwei Doppelbindungen im zweiten Ring in Betracht zu ziehen übrig. Stellt man sich nun aber auch wirklich ganz auf den in der oben reproducirten Naphtalinformel ausgedrückten Standpunkt und nimmt derselben entsprechend für das Tetrahydronaphtalin die beiden folgenden Oscillationsschemata an:

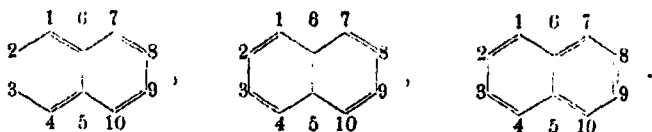


so ist doch entschieden nicht einzusehen, wie oder warum durch die Umänderung der einfachen Bindungen 7—8 und 9—10 in Doppelbindungen die Besetzung der Orthostellung 5—6 im Benzol 1, 2, 3, 4, 5, 6 derart geändert werden soll,

„dass durch die Substituenten die mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome des Kernes in der freien Oscillation behindert werden.“

Will man sich diese Frage an den üblichen Benzolmodellen klarlegen, so wird sich zunächst für die Marck-

wald'sche Auffassung des Tetrahydronaphtalins folgern, dass zum Hin- und Herwechseln der doppelten und einfachen Bindungen in dem Ringsystem 1, 2, 3, 4, 5, 6 die Oscillationen der Kohlenstoffatome 5 und 6 offenbar nur in Drehungen bestehen können, für welche die Drehungsaxe durch die Richtungen der Bindungen 5—10, resp. 6—7 gegeben sind. Ebenso wenig, wie aber durch den Uebergang der einfachen Bindungen 7—8 und 9—10 in Doppelbindungen nach dem Modell in den Bindungen 5—10 und 6—7 etwas wesentliches geändert wird, ebenso wenig lässt sich aus dem Modell ein irgendwie plausibeler Grund entnehmen, aus welchem durch die genannte Aenderung der Bindungen 7—8 und 9—10 die Drehbarkeit der Kohlenstoffatome 5 und 6 um die Axen der Richtung 5—10, resp. 6—7 aufgehoben werden sollte. — Im Gegentheil sollte man in consequenter Durchführung der Oscillationstheorie gerade für das Naphtalin die verdoppelte Oscillationsfähigkeit der Kohlenstoffatome 5 und 6 nach beiden Ringsystemen hin erwarten und demnach drei Oscillationsschemata für dasselbe voraussetzen:



Eine solche Auffassung, nach welcher die Beweglichkeit der inneren Bindungen im Naphtalin eine grössere und mehrseitige ist, als im Benzol, entspricht jedenfalls den Thatsachen besser, als die entgegengesetzte, von Marckwald empfohlene Annahme, dass im Naphtalin alle Valenzen des Kernes zu starren Bindungen festgelegt seien und damit die das Benzol als aromatische Verbindung charakterisirende Eigenthümlichkeit seiner inneren Bindungsbeziehungen aufgehoben wäre. — Wie die sogen. Diagonalformel des Benzols nach meiner Interpretation der centralen Bindung die beiden Oscillationsformeln Marckwald's als einzelne Auslösungsformeln in sich enthält und ausserdem zugleich auch den Bindungsbeziehungen der paraständigen Kohlenstoffatome Ausdruck giebt, so ist es auch mit meiner centralen Naphtalinformel, und man wird aus ihr die drei oben abgeleiteten Oscillationsformeln des Naphtalins

ohne Schwierigkeit als einzelne Auslösungsschemata herauslesen können.

Dass bei den Reactionen und in den Eigenschaften des Naphtalins und seiner Derivate der Charakter als Benzolabkömmling nicht mehr so deutlich, wie bei einfachen Benzolderivaten, hervortritt und nicht unverschleiert¹⁾ zur Erscheinung kommt, rührt gewiss nicht daher, dass im Naphtalin die Bindungsverhältnisse einfacher und consolidirter, d. h. fester gelegt sind, als im Benzol, sondern ist im Gegentheil darauf zurückzuführen, dass im Naphtalin die Verhältnisse complicirter sind, und dass bei seinen Reactionen für seine Umsetzungsfähigkeit die combinirten, ineinander greifenden²⁾ inneren Bindungsbeziehungen zweier Ringsysteme sich geltend machen. Und wie für das Naphtalin eine bedeutend vielseitigere und mannigfaltigere, in mancher Hinsicht sogar geradezu abweichende Reactionsfähigkeit gegenüber dem Benzol constatirt ist, die eben durch die inneren Bindungsbeziehungen der beiden Ringsysteme erklärlich wird, so ist es ohne Weiteres verständlich, dass im Tetrahydronaphtalin wieder unverdeckt und ungehindert der Benzolcharakter des einen Ringes zur Geltung kommen muss.

Natürlich gilt in gleicher Weise wie für das Naphtalin das Gesagte auch für das Chinolin, nur dass im letzteren Fall die Verhältnisse in Folge des Stickstoffgehaltes des einen Ringes noch etwas complicirter liegen; und ich würde überhaupt das Chinolin hier gar nicht weiter zur Sprache gebracht haben, wenn nicht gerade diese Base und gewisse, unter Umständen auch für ihre Bildung in Betracht kommende Beziehungen von Marckwald zum Ausgangspunkt einiger experimenteller Untersuchungen gemacht wäre, von denen er meint, dass sie seiner Auffassung der Doppelkingsysteme und der Kekulé'schen Benzolformel eine neue Stütze zu gewähren geeignet seien.

In experimenteller Hinsicht bringen die interessanten Versuche Marckwald's, ganz objectiv betrachtet, eine Reihe weiterer Belege für die schon wiederholt constatirte und bei

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 42, 33, 466 u. a.

²⁾ Das. S. 467.

verschiedenen anderen Reactionen beobachtete Thatsache, dass in den aromatischen Doppelringen die sogenannten α - β -Orthostellungen (nach der Numerirung des oben gegebenen Naphthalinkernes z. B. 1—2, 3—4, 7—8, 9—10) den sogenannten β - β -Orthostellungen (3—4, 8—9) nicht gleichwerthig functioniren. — Die Versuche Marckwald's zeigen, dass in den untersuchten Fällen die Pyridinringschliessung aus einer β -ständigen Amidgruppe für die β - β -Orthostellung nicht zu erreichen ist, während die genannte Reaction in einer Anzahl von Beispielen für die α - β -Stellung ohne besondere Schwierigkeit ausgeführt ist. Da nun Marckwald nach seiner Auffassung der Doppelringssysteme die doppelte Bindung der beiden Ringen gemeinschaftlichen, γ -Kohlenstoffatome als nothwendig voraussetzt, und da dann nach seinem Schema gerade nur wieder die α - β -Orthostellungen doppelte, die β - β -Stellungen dagegen einfache Bindungen haben, so glaubt er aus der Beobachtung, dass bisher nur in α - β -Stellung die Pyridinringschliessung hat erreicht werden können, umgekehrt wiederum schliessen zu dürfen, dass damit für die festgelegten Doppelbindungen an den betreffenden Stellen ein Beweis erbracht sei.

Dem gegenüber sei, ohne einer weiteren Erörterung dieses Gedankenganges selbst Raum zu geben, zunächst das Folgende bemerkt. Wenn man den Process der Pyridinringbildung aus aromatischen Aminen rein in experimenteller Beziehung und ohne jedes theoretische Vorurtheil auffasst, so besteht der chemische Vorgang, soweit er den aromatischen Rest des Amins betrifft, d. h. soweit der aromatische Kern dieses Restes bei der Ringschliessung betheiligt ist, in nichts weiter, als in der einfachen Substitution eines zur Amidogruppe orthoständigen Wasserstoffatoms. — Wenn demnach z. B. bei der Pyridin-schliessung aus β -Naphtylamin nach allen unseren bis heute gemachten Erfahrungen die Ringschliessung immer nur unter Substitution in der α -Orthostellung vor sich geht, so ist das nur vollkommen entsprechend und durchaus analog der ebenso sicher feststehenden Thatsache, dass auch z. B. bei der Bromirung des β -Naphtylamins immer nur das α -o-Bromderivat entsteht und nie bisher das β -Brom- β -naphtylamin aus dieser Reaction erhalten werden konnte. Dass man nach dieser Aus-

einandersetzung für den vollständig analogen Verlauf der Bromsubstitution im β -Naphthylamin denselben Grund annehmen muss, aus welchem man den einseitigen Verlauf der Pyridinringbildung herleiten will, wird sich wohl nicht in Abrede stellen lassen; die Annahme aber, dass auch das Eintreten der orthoständigen Bromirung von dem Vorhandensein einer doppelten Bindung an der betreffenden Orthostellung bedingt sein sollte, wird man wohl ebenso wenig zu ziehen geneigt sein. Und wenn Marckwald sich über diese Schwierigkeit, die er sich doch selbst nicht verhehlen kann, in seinem Aufsatz (S. 339) mit der beiläufigen Bemerkung hinwegzusetzen sucht,

„bei besetzter β_1 -Stellung sei die Unsubstituierbarkeit der β_2 -Stellung durchaus nicht ausnahmslos“

so muss dazu bemerkt werden, dass das doch durchaus nicht richtig ist, so lange es sich um das einfache β -Naphthylamin und wohl überhaupt um nur in einer β -Stellung substituirte Derivate des Naphthalins handelt. Erst wenn ausser der Besetzung der einen β -Stellung noch andere Substitutionen, z. B. im Molekül des β -Naphthylamins erfolgt sind, dann scheint unter Umständen auch bei besetzter β_1 -Stellung die β_2 -Stelle der Substitution zugänglich zu werden. Gerade diese Erfahrung aber weist darauf hin, dass die Ursache, welche im β -Naphthylamin die Unzugänglichkeit der β_2 -Stelle für gewisse Umsetzungen bedingt, doch wohl in anderen Beziehungen, als in dem Mangel einer doppelten Bindung zwischen β_1 und β_2 zu suchen ist, da es Verhältnisse ganz anderer Art sind, welche wenigstens in Bezug auf die Substitution diese Ursache zu compensiren vermögen.

Sollte es sich nicht für den Vorgang der Pyridinring-schliessung ebenso oder ähnlich verhalten?

In der That, so bescheiden auch im Ganzen unsere Kenntnisse von Details, welche auf den Verlauf dieses Processes begünstigend oder hindernd einwirken können, gegenwärtig noch erscheinen müssen, und so gering die Zahl der in diesem Sinn genauer untersuchten Beispiele noch ist, es liegen doch schon Erfahrungen vor, die gerade nach der hier besprochenen Richtung hin einen nicht ausser Acht zu lassenden Wink geben.

Von den bekannten Methoden, welche bei einfachen aromatischen Monaminen leicht und meist glatt den Pyridinring

aus der Amidogruppe entstehen lassen, versagen, wie einerseits Marckwald's eigene Untersuchungen gezeigt haben, andererseits schon früher von Knorr festgestellt ist, zwei ganz oder zum Theil, wenn bestimmte Complicationen in der Zusammensetzung der Amine vorhanden sind. Dass aus Paraphenylendiamin weder mittelst Acetessigester, noch mittelst Acetylaceton eine Condensation im Sinn einer Pyridinringbildung zu erzielen ist, dass dagegen mit Metaphenylendiamin und Acetylaceton die Condensation unter einer Pyridinringbildung erfolgt, freilich aber nur für einen der beiden Amidoreste zu Stande kommen kann, während in demselben Metaphenylendiamin nach der Skraup'schen Methode leicht für beide Amidoreste die Pyridinringschliessung erreicht wird; — das sind Thatsachen, die deutlich zeigen, dass für das Eintreten oder Ausbleiben der Pyridinbildung aus aromatischen Aminen unter Umständen Factoren maassgebend sind, die mit der Hypothese, „es komme dafür auf das Vorhandensein einer Doppelbindung an,“ in keiner Beziehung stehen und wohl auch nicht in Zusammenhang gebracht werden können.

Auf eine weitere Besprechung einzelner der von Marckwald beschriebenen experimentellen Untersuchungen, von denen manche ja gerade für mich ein besonderes Interesse bieten, werde ich hier zunächst verzichten. Das zuletzt Gesagte genügt durchaus, um das ganze theoretische Raisonnement Marckwald's als solches in die ihm gebührenden Schranken zurückzuweisen, und ist vielleicht eben wegen seiner ausserordentlichen Einfachheit am besten geeignet, diesen Zweck zu erfüllen.

Nur ein Punkt muss zum Schluss noch kurz berührt werden, schon allein um zu zeigen, wie leicht sich Marckwald in seinem Eifer für die Kekulé'sche Formel fortreißen lässt.

Wie schon oben angedeutet ist, sind im Chinolin in Folge des Stickstoffgehaltes seines Kernes die Verhältnisse etwas complicirter, als im Naphtalin, und dass das in der Vielseitigkeit der Reactionserscheinungen mannigfach zum Ausdruck kommt und sich zum Theil in ganz verschiedener Weise geltend macht, bedarf keiner besonderen Ausführung. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass sich in Folge dessen im Chinolin auch die Uebereinstimmung in den Functionsbeziehungen für die

beiden Orthostellungen 1—2 und 3—4 (nach der auf S. 587 übernommenen Numerirung) durchaus nicht mehr so, wie im Naphtalin findet. — Selbstverständlich kann aus den verschiedenen, in dieser Hinsicht bereits bekannten, oder auch noch festzustellenden Thatsachen direct weder für, noch gegen eine der gebräuchlichen Chinolinformeln Kapital geschlagen werden, da alle diese Formeln aus der ihnen gemeinschaftlichen un-symmetrischen Beziehung des Stickstoffatoms zu diesen Stellungen im Chinolinkern für deren Verschiedenheit eine genügende Erklärung ableiten lassen.

Durchaus analog steht es auch im Naphtalin mit der Verschiedenheit der β_1 - β_2 -Orthostellung gegenüber den α - β -Stellungen. — Eine Erklärung dieser Erscheinung gewährt jedenfalls für alle gebräuchlichen Naphtalinformeln die verschiedene Beziehung dieser Orthostellungen zu den sogen. γ -Kohlenstoffatomen. Ob man darin, dass die Kekulé'sche Formel auf Grund der Annahme von doppelten und einfachen Bindungen noch ein zweites Moment zur Erklärung dieser Verschiedenheit zu bieten vermag, einen so hervorragenden Vorzug dieser Formel sehen will, darüber mag sich ja am Ende streiten lassen: In keiner Weise aber ist es zu entschuldigen, wenn sich bei dieser Gelegenheit S. 343 Marckwald zu der durchaus unrichtigen Behauptung:

„dieser Unterschied von β_1 - β_2 - und α - β -Orthostellung stehe mit den anderen Theorien (ausser der Kekulé'schen) im Widerspruch“

hat verleiten lassen.

Nachschrift. — Bei dieser Gelegenheit darf es nicht unerwähnt bleiben, dass in neuerer Zeit die Theorie der centralen Bindungen im Benzol auch in den Lehrbüchern der organischen Chemie nach und nach Eingang findet. So ist vor Allen in dem Lehrbuch der organischen Chemie von Fr. Krafft (Leipzig und Wien, Deuticke 1893) zum ersten Mal für die Ableitung der aromatischen Verbindungen die centrale Formel des Benzols zu Grunde gelegt. — Die Recension, welche diesem, mit ausserordentlicher Sachkenntniss und mit geschickter Sichtung des experimentellen wie des theoretischen Materials geschriebenen Buch jüngst von W. O. (stwald)

in der Zeitschrift für physikal. Chemie (12, 400) offenbar ohne genauere und eingehendere Prüfung des Inhaltes geworden ist, dürfte kaum auf die Zustimmung irgend eines Vertreters der experimentellen Chemie zu rechnen haben und repräsentirt überhaupt nicht den Standpunkt, von dem aus die Beurtheilung eines Compendiums der organischen Chemie gerechtfertigt erscheinen kann.

Wenn in einem anderen, einem der kleineren Lehrbücher der organischen Chemie (Berntsen, kurzes Lehrb. etc.) wiederholt die „centrale oder Diagonal-Formel“ zugleich unter dem Namen Körner geführt ist, so werden wohl alle mit der Geschichte der Benzolformeln vertrauten Chemiker nicht weniger wie ich, und nicht am wenigsten Körner selbst, von dieser Neuigkeit überrascht sein. Mir wenigstens ist während des langen und zeitweise recht heftigen Streites um die Centralformel Nichts davon bekannt geworden, dass Körner in demselben irgend einmal zu Gunsten meiner Diagonalformel wirksam aufgetreten wäre, und da auch, soweit mir bekannt, niemals von Körner gegen die Bezeichnung der Centralformel als der „Claus'schen Benzolformel“ Einsprache erhoben ist, so scheint mir eine höchst eigenmächtige Erfindung von Seiten des Verfassers des genannten Buches vorzuliegen, die hiermit endlich ihre Berichtigung gefunden haben möge.

Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat;

von

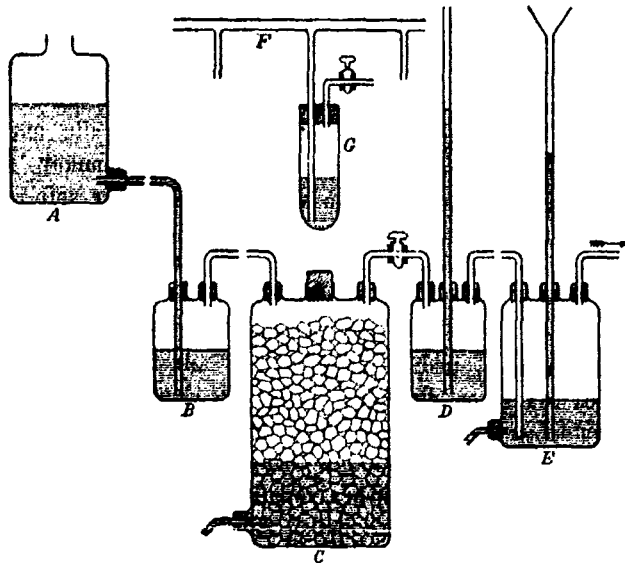
F. W. Küster.

Da die zur Darstellung des erforderlichen Schwefelwasserstoffs in vielen Laboratorien getroffenen Einrichtungen oft noch recht viel zu wünschen übrig lassen, wird es manchem vielleicht willkommen sein, wenn ich hier einen Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat beschreibe, wie er sich im hiesigen chemischen Institut seit längerer Zeit sehr gut bewährt hat.

Der Apparat zeichnet sich vor dem Kipp'schen und ähnlichen durch vollständige Ausnutzung der Chemikalien,

596 Küster: Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat.

ausserordentlich grosse Leistungsfähigkeit und Einfachheit der Bedienung aus; es wird trotz unausgesetzter Inanspruchnahme wegen des grossen Fassungsvermögens selten nöthig werden, im Laufe des Semesters einmal Schwefeleisen nachzufüllen, ausserdem kann man ihm jederzeit unter schwachem Ueberdrucke gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser entnehmen.



Die Flaschen *A* und *B* (s. die Figur) dienen zur Aufnahme der Säure (2 Vol. roher Salzsäure, 1 Vol. Wasser); da die Höhe von *A* über *B* vornehmlich den im Apparate herrschenden Ueberdruck bestimmt, so kann dieser beliebig gross festgesetzt werden, — eine Annehmlichkeit, deren Fehlen beim Kipp'schen Apparat sich häufig recht unangenehm fühlbar macht. Die Flasche *A* hat zweckmässig einen Inhalt von etwa 5 Lit., *B* von 3 Lit. *C* von 10 oder mehr Liter Inhalt enthält in möglichst grossen Stücken das Schwefeleisen, der Einfülltubus muss deshalb etwa 5 Cm. lichte Weite haben. Die Flasche *D*, welche allenfalls auch fehlen kann, dient als Abklärbecken für das Gas, namentlich aber als Schutz gegen das Zurücksteigen von Flüssigkeit aus *E*, wenn der Hahn hinter *C* geschlossen ist. In *E* wird destillirtes Wasser unter

dem im Apparate herrschenden Ueberdrucke mit dem Gase gesättigt und kann dann jederzeit durch den Tubus am Boden entnommen werden. Das Einschalten dieser Flasche *E* ist im Interesse der Materialersparniss ausserordentlich empfehlenswerth, weil so die in einem grösseren Unterrichtslaboratorium erforderlichen, recht bedeutenden Mengen von Schwefelwasserstoffwasser vollständig und ohne jeden Verlust gesättigt jederzeit vorrätzig sind. Wird das Wasser gesondert durch freies Einleiten bereitet, sei es durch den Institutsdiener, sei es durch die Praktikanten selbst, so wird wenigstens 10 Mal mehr Material vergeudet, als erforderlich wäre, es geht Zeit verloren und schliesslich ist die Lösung noch nicht einmal gesättigt. Unsere Figur zeigt den Apparat in Ruhe, sodass das sich in *C* entwickelnde Gas die Säure aus *B* theilweise nach *A* hinaufgedrückt hat. Wird nun aus *E* Gas oder Wasser entnommen, so steigt die Säure in *B* und fliesst schliesslich nach *C* über. Bei rascher Gasentnahme würde nun, wenn die Verbindungsrohre zwischen *B* und *C* überall von gewöhnlicher Weite wäre, sofort viel mehr Säure nach *C* überschiessen, als dem wirklichen Verbrauch entspricht, so dass unmittelbar darauf im Apparat ein gewaltiger Ueberdruck entstünde, der sich irgendwohin einen Ausweg bahnen müsste. Man zieht deshalb die *A* und *B* verbindenden Knieröhren an den beiden in die Flaschen hineintragenden Enden in ziemlich feine Spitzen aus, so dass die Säure nur tropfenweise oder höchstens in ganz dünnem Strahle nachfliessen kann. Das wird auch bei stärkster Gasentnahme noch genügen, da ja 1 Cm. der angewandten Säure etwa 100 Cm. Gas entwickelt. Die Säure tropft nun also — für gewöhnlich intermittirend — so lange zum Schwefel-eisen, als die Gasentnahme dauert, und sammelt sich, vollständig ausgenutzt, auf dem Boden von *C* an. Hört die Gasentnahme auf, so tritt naturgemäss noch eine geringe Nachentwicklung ein, das Gas drückt die Säure zurück und sammelt sich in *B*. Bei richtigen Ausmessungen wird nun *B* niemals mehr wie höchstens halb von der Säure entleert, so dass ein entweichen von Gas rückwärts durch die Säure durch *A* hindurch gänzlich ausgeschlossen ist. Das Gas in *B* löst sich theilweise in der Säure, wodurch etwa darin vorhandenes Arsen ausgefällt wird und so gar nicht in die Entwicklungs-

flasche *C* gelangt. Ist zu Anfang des Semesters die Flasche *C* ganz mit Schwefeleisen angefüllt worden, so braucht allmorgentlich nur die Säure in *A* aufgefüllt und die Eisenchlorürlösung aus *C* abgelassen zu werden. Hat *C* 10 Lit. Inhalt, so liefert eine einmalige Füllung etwa 15 Kilogrm. oder 10000 Lit. Schwefelwasserstoffgas bei einem Verbrauch von etwa 100 Kilogrm. roher Salzsäure. Den Verschluss der Ablassröhre aus *C* bewirkt man am besten durch einen recht starkwandigen, elastischen Gummischlauch und einen mit Wulsten versehenen Glasstopfen. Die Ausmessungen von *C* dürfen nicht wohl kleiner genommen werden, als angegeben, weil sich die gesammte verbrauchte Flüssigkeit in dem von dem Schwefeleisen gelassenen Lücken ansammeln muss; denn sowie die Flüssigkeit höher steht, als das Schwefeleisen, hört der Apparat natürlich auf, normal zu functioniren.

Die Vertheilung des aus *E* austretenden Gasstromes wird im hiesigen Institut durch eine lange Röhre *F* (s. die Nebenfigur) bewirkt, welche mit der erforderlichen Anzahl (6—12) seitlicher Ansätze versehen ist. Um über die Stärke des aus jedem einzelnen Ansätze hervortretenden Gasstromes unterrichtet zu sein, ist ein theilweise mit Wasser gefülltes, grösseres Präparatenglas *G* eingeschaltet, dessen Kork in der einen Durchbohrung einen Glashahn trägt. Ist die Befestigung der einzelnen Stücke des Vertheilungsapparates eine genügende, so ist Bruch an demselben nicht zu befürchten; die im hiesigen Institut seit mehr als 10 Jahren benutzte Vorrichtung hat noch keiner Ausbesserung bedurft.

Marburg a. L., chem. Institut.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Wasser;

von

M. Rosenfeld.

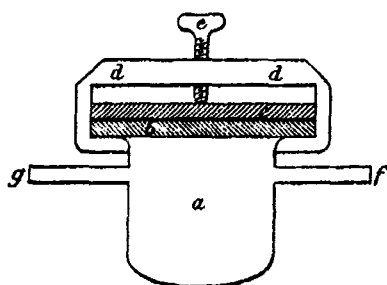
Da die Ursache der bei der Reaction zwischen Natrium und Wasser auftretenden heftigen Explosionen noch nicht sicher gestellt erscheint und blos die Vermuthung ausgesprochen wurde, dieselbe sei vielleicht in der Bildung von Hyperoxyd, das durch Sauerstoffabgabe die Entstehung von Knallgas veranlasse, gelegen, so unternahm ich eine experimentelle Prüfung dieser Reaction. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, dass sich, im Falle die Explosion thatsächlich durch die Verbrennung von Knallgas verursacht wird, dieses Gemenge durch Ueberleiten von Wasserdampf über grössere Mengen von Natrium darstellen lassen müsste, weil einerseits unter diesen Verhältnissen die Bedingungen, unter welchen sonst eine Explosion erfolgt, vorliegen, und weil andererseits das etwa sich entwickelnde Knallgas durch einen raschen Wasserdampfstrom sofort im Momente der Entstehung weggeführt und dadurch, ohne zur Entzündung zu gelangen, gewonnen werden könnte.

Bei der Ausführung der in dieser Richtung angestellten Versuche, bei welchen sich das Natrium in einer stumpfwinklig gebogenen Eisenröhre befand, durch welche aus einem Glaskolben Wasserdampf getrieben wurde, zeigte es sich wohl, dass die Reaction, wie erwartet wurde, ohne Explosion und ganz glatt verlief, aber dagegen auch, dass dem dabei resultirenden Wasserstoff kein Sauerstoff beigemengt war.

Fasst man das Ergebniss dieses Versuches mit der von mir ferner gemachten Beobachtung zusammen, dass Natrium bei seiner Einwirkung auf Wasser sowohl in offenen als auch in mit Wasser abgesperrten Gefässen im Momente der Explosion, wie bei der Erscheinung des „Spratzens“, von innen heraus zerstäubt wird, dass also das Explosionscentrum im Innern des Metalls liegt, so erscheint es wahrscheinlich, dass die Ursache der Explosion nicht in der Entstehung von Knallgas, sondern in der Bildung von Wasserstoffnatrium und der darauf folgenden plötzlichen Dissociation dieser Verbindung

gelegen sei. Da sich eine solche Verbindung nur in einer Atmosphäre von Wasserstoff bilden kann und letzterer beim Ueberleiten eines Wasserdampfstromes über Natrium sofort bei der Entstehung weggeführt wird, so erklärt sich daraus der glatte Verlauf der Reaction.

Der praktische Erfolg dieser Untersuchung liegt in der Auffindung einer Methode zur Darstellung beliebiger Quantitäten von chemisch reinem festen Aetznatron aus Wasser und Natrium unter gleichzeitiger Gewinnung von Wasserstoff. Als Zersetzungsgefäß verwendet man bei der Ausführung der Operation den in nachstehender Figur abgebildeten Apparat,



bestehend aus dem Eisentiegel *a*, dessen Mündung durch eine auf den vorspringenden Rand *b* aufgeschliffene Eisenplatte *c* mit Hülfe eines mit Schraube *e* versehenen Bügels *d* luftdicht geschlossen wird; von den beiden Seitenröhren *f*

und *g* dient die eine zum Einblasen von Wasserdampf, die andere zur Ableitung des Wasserstoffs. Wird die Einleitung von Wasserdampf nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung rechtzeitig unterbrochen, so erhält man festes Aetznatron, welchem metallisches Eisen in fein vertheilter Form beige-mengt ist. Wahrscheinlich bildet sich bei der Reaction zuerst eine Natrium-Eisenlegirung, welche sodann unter Abscheidung von Eisen zersetzt wird. Silbergefäße werden ebenfalls an-griffen. Diese Methode wäre vielleicht auch zur Darstel-lung von Wasserstoff zum Zwecke der Füllung von Luftballons geeignet, weil dabei die Entwicklung des Gases sehr rasch und bis zur gänzlichen Zersetzung des Natriums gleichmässig erfolgt und weil ferner zugleich ein werthvolles Nebenprodukt erhalten wird.

Durch Zersetzung einer genau abgewogenen Menge von Natrium lässt sich Natronlauge von bestimmter Concentration zu Titrirungszwecken herstellen. Zu diesem Behufe lässt man über das abgewogene Metall einen langsamen Wasserdampf-strom streichen und leitet den sich gleichmässig entwickelnden

Wasserstoff unter Anwendung eines kurzen mit Glasrohr versehenen Kautschukschlauches in destillirtes Wasser. Das vorgelegte Wasser, welches mitgerissenes Aetznatron enthält, wird zur Auflösung des entstandenen Hydroxydes verwendet; auch wird selbstverständlich der Kautschukschlauch und die Glasröhre sorgfältig ausgespült. Bei Anwendung von 23 Grm. Natrium erhielt ich genau Normallauge.

Teschen, im October 1893.

Bemerkungen zur Abhandlung „Zur Kenntniss der Auramine“;

von

A. Stock.

In einer Mittheilung über Auramine¹⁾ wurde berichtet, dass wässriges Ammoniak auf zweifach substituirte Auramine in der Weise einwirkt, dass theils Spaltung in Keton und Amin, theils Ersetzung des Amidrestes gegen die Amidogruppe unter Bildung von nicht substituirtem Auramin eintritt, und dass die Auraminbildung um so mehr in den Vordergrund tritt, je basischer der Amidrest des angewandten substituirten Auramins ist. Diese Angabe bedarf der Berichtigung dahin, dass sie nur dann gilt, wenn die Reaction unter gleichen Concentrationsverhältnissen der Auraminlösungen stattgefunden hat. Ein Hervortreten der Auraminbildung vor der Spaltung in Keton und Auramin tritt nämlich auch mit Zunahme der Concentration ein, sodass bei concentrirten Lösungen die Auraminbildung die Hauptreaction darstellt, während die Spaltung nur nebensächlich eintritt.

Berichtigungen.

Bd. 47. S. 102 in der zweiten Gleichung lies statt



Bd. 48. S. 334 in der zweiten Gleichung lies



S. 336 Z. 3 von oben lies statt Behensäure Behenolsäure; ebenso S. 344 in Anm. 1.

S. 344 Z. 7 von oben lies statt augenblicklich augenscheinlich.

S. 460 Z. 14 von oben und S. 462 Z. 10 von oben lies statt Ammoniak verdünnter Lauge.

S. 541 Z. 11 von unten lies statt es sie.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 401.



Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1893.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band 47 und 48.

Sachregister.



- Absorptionsspectra, über die A. einiger Chromverbindungen (W. Lapraik) 47, 805.
- Acetessigester, einige Reactionen des A.s (P. C. Freer) 47, 238.
- Acetylandicarbonsäuremethylester, über die Einwirkung von Diazobenzolimid auf A. (A. Michael) 48, 94.
- Aethylendiamin, Einwirkung von A. auf Nitrophenole, deren Aether u. correspond. Halogenverbindungen (K. Jédlicka) 48, 193.
- Alloisomerie, Untersuchungen üb. A. (A. Michael). Nachtrag 47, 197.
- o-Ameisensäureäthylester, z. Kenntn. des o-A.s (J. Walter) 48, 231.
- α_1 - α_2 -Amidoacetnaphthalidmonosulfosäure, über die α_1 - α_2 -A. des Patents Nr. 68354 (A. Ammelburg) 48, 286.
- o-Amidobenzamid, über Derivate des o-A.s (H. Finger) 48, 92.
- o-Amidobenzoësäure, über Methyl-o-A. (G. Fortmann). Vorl. Mitth. 47, 400.
- Amine, über eine neue Bildungsweise secund. aromatischer A. (V. Merz u. S. Paschkowesky) 48, 454.
- Analgen, Isomere u. Verwandte des A.s (G. N. Vis) 48, 24.
- Anilide, Mittheilungen über die A., Methyla. u. Aethyla. der Benzol- u. Paratoluolsulfonsäure, über Phenyl- u. Paratolylsulfonoxysulfobenzid (R. Otto) 47, 867.
- Antwort, Herrn Dennstedt zur A. (C. Stoebr) 48, 191.
- Auramine, zur Kenntniss der Au. (A. Stock) 47, 401. Bemerkung dazu 48, 601.
- Benzol, über die Constitution des B.s (A. Claus) 48, 576.
- Benzolazocyanessigäther, Weiteres zur Kenntniss des B.s (F. Krückeberg) 47, 591.
- Benzolderivate, über das Verhalten einiger B. gegen nascirendes Brom (W. Vaubel) 48, 75, 315.
- Benzolsulfonsäure, über Anilide der B. (R. Otto) 47, 867.
- Berichtigungen 47, 200, 592; 48, 601.
- Bicarbonensäuren, Untersuchungen üb. asymmetrische B. (J. W. Brühl) 47, 274.
- Brenner, zur Frage der Laboratoriums-Br. (N. Teclu) 47, 535.
- Brenzweinsäure, s. Methylbernsteinsäure.
- γ -Bromnicotinsäure, zur Kenntniss der γ -B. (A. Claus u. E. Pychla) 47, 414.
- Calorimetrische Untersuchungen (F. Stohmann) 29. Abhandl.: Hy-

- dringung geschlossener Ringe (F. Stohmann u. Langbein) 48, 447.
- Chinazolin, über Ch.-Synthesen (C. Paal). 1. Mitth. 48, 537; Synthese des 8(n)-p-Chlorphenyldihydroch.s (W. Krückeberg) das. S. 542; Synthese des 3(n)-p-Bromphenyldihydroch.s (F. Koch) das. S. 549. Synth. d. 3(n)-Phenetyldihydroch. (S. Küttner) das. S. 555; Synthese des 8(n)-m-Amidophenyldihydroch.s (A. Neuburger) das. S. 561. Synthese des 3(n)-Allyldihydroch.s (K. Stollberg) das. S. 569, s. a. Dichlorchinazolin u. Dihydrochinazoline.
- Chinolin, zur Kenntniss des Ch.s u. seiner Derivate (A. Claus) 48, 135; o-Chlorch. (A. Claus u. M. Schöllner) das. S. 140; o-Bromch. (A. Claus u. H. Howitz) das. S. 151; Jodch. (A. Claus u. P. Grau) das. S. 160; zur Kenntniss des m-Nitroch.s u. seiner Derivate (A. Claus u. C. Massau) das. S. 170; ana-Chlorch. (A. Claus u. K. Junghanns) 48, 253; o-Nitroana-Bromch. Richtigstellung (A. Claus u. G. N. Vis) 48, 267; m-Chlorch. (A. Claus u. R. Kayser) 48, 270.
- Chinoliniumbasen, zur Geschichte d. sogen. Ch. (H. Decker) 47, 222.
- Chinolone 47, 28 u. ff.
- Chromverbindungen, über die Absorptionsspectra einiger Chr. (W. Lapraik) 47, 305.
- Condensation, über die C. von Estern u. Nitrilen mittelst Natriumäthylats (H. Fleischhauer) 47, 375.
- Dextrinbegriff, üb. die Verflüchtigung des D.s (V. Griessmayer) 48, 225.
- Diallyloxalsäure, über die Oxydation der D. mit Kaliumpermanganat (S. Fokyn) 48, 522.
- Diazobenzolimid, über die Einwirk. von D. auf Acetylcendicarbon säuremethyl ester (A. Michael) 48, 94.
- Dichlorchinazolin, üb. Abkömml. des D.s (A. Kötze). Vorl. Mitth. 47, 303.
- „Dihydrochinazoline“, über die Bildung der D. u. einen neuen Fall von intramolekularer Umlagerung (O. Widman) 47, 343.
- β -Diketone, Condensationsprodukte der β -Dik. mit Harnstoff, Guanidin u. Thioharnstoff (P. N. Evans) 48, 489; Acetylaceton das. S. 491; Benzoylaceton das. S. 507.
- Dinatriumplato-Sulfoplatinat, über das Verh. des D.s gegen Wasser u. über zwei neue Sulfosalze des Platins (R. Schneider) 48, 411.
- Diphenyltrichloräthan, üb. Abkömmlinge des D.s u. ihre Umwandl. in Stilbene (K. Elbs) 47, 44.
- Dipyridyle, über methylyrte D. (C. Stoehr u. M. Wagner). 3. Abhandl. 48, 1.
- Elektrolyse, über die E. der Trichloressigsäure (K. Elbs). Vorl. Mittheil. 47, 104.
- Episarkin, ein neuer Bestandth. des menschl. Harns (P. Balke) 47, 563.
- Eruca säure, Oxydation u. Derivate der E. (M. Fileti). Vorl. Mitth. 48, 72; Oxydation u. Constitution der E. (M. Fileti u. G. Ponzio) 48, 323.
- Erwiderung, Herrn Stoehr zur E. (M. Dennstedt) 48, 95.
- Ester, üb. d. Condensation von E.n u. Nitrilen mittelst Natriumäthylats (H. Fleischhauer) 47, 375.
- Gadoliniterde, neue Untersuchungen über das Molekulargewicht der G. (A. E. Nordenskiöld) 47, 1.
- Gold, üb. die Doppelhalogenverbindungen des G.s (G. Krüss u. F. W. Schmidt) 47, 301; eine Replik (E. Petersen) 48, 88.
- Guanidin, Condensationsprodukte der β -Diketone mit G. (P. N. Evans) 48, 489, 502, 513.
- Harnstoff, Condensationsprodukte der β -Diketone m. H. (P. N. Evans) 48, 489, 492, 503.
- Harzöle, üb. d. Löslichkeit d. H. u. Mineralöle u. d. Mischung beider in Aceton (E. Wiederhold) 47, 394.
- Homoterephthalsäure, üb. H. (M. Fileti u. G. Baldracco) 47, 532.
- Hydrazone, die Isomerie asymmetrischer H. (A. Claus) 47, 267.
- Hydrochinon, über Nitroh. (K. Elbs) 48, 179.
- Isocapro lacton, üb. die Einwirkung von Natriumäthylat u. Ammoniak auf I. (T. Ström) 48, 209.
- Isochinolin, Nitroderivate des I.s (A. Claus u. K. Hoffmann) 47, 252.

- Ketin**, s. Pyrazine.
- Ketone**, zur Kenntn. der gemischten fettaromatischen K. (A. Claus) 47, 420; s. a. β -Diketone.
- Kohle**, experimentelle Beiträge zur Kenntniss der Vorgänge bei der Verbrennung von K. in der Luft (R. Ernst) 48, 31.
- Magnesiumstickstoff**, über die Darstellung von M. (S. Paschkowezky) 47, 89.
- Metallsalze**, einige Phenylhydrazinverbindungen mit M.n.d. Magniumgruppe (H. Schjerning) 47, 80.
- Methylbernsteinsäure**, über die Ester d. M. (R. Braunschweig) 47, 274.
- Mineralöle**, über die Löslichkeit der Harzöle u. M.u. d. Mischung beider in Aceton (E. Wiederhold) 47, 394.
- Mineralquelle**, Analyse d. Alexiew'schen schwefelhaltigen Wassers einer in der Nähe der Stadt Samara gelegen M. (N. Saytzeff) 48, 518.
- Mononitroparaffine**, die Synthese von M.n (J. Bewad) 48, 345.
- Morphin**, die Constitution des M.s (G. N. Vis) 47, 584.
- Motochemie**, Stereochemie oder M.? (E. Molinari) 48, 113.
- Naphta**, Untersuchung eines Dekanaphtens der kaukasischen N. (W. Rudevitsch). Vorl. Mitth. 48, 188.
- Naphtalin**, zur Kenntniss einiger der Reihe der Sulfonverbindungen angehörenden Abkömmlinge des N.s (R. Otto, A. Rössing u. J. Tröger) 47, 94.
- β -**Naphtolcarbonsäure**, zur Kenntniss der β -N. vom Schmelzp. 216° u. von deren Derivaten (S. Robertson). Vorl. Mitth. 48, 534.
- Natrium**, über die Einwirkung von N. auf Wasser (M. Rosenfeld) 48, 599.
- Natriumäthylat**, üb. die Condensation von Estern und Nitrilen mittelst N.s (H. Fleischhauer) 47, 375.
- Natriumpropylat**, über die Einwirk. v. Jod auf N. (A. Kessler) 48, 236.
- Nitrile**, chemisches Verhalten einiger dimolekularer N. (P. S. Burns) 47, 105; Einwirkung von Säurechloriden auf die dimolekularen N. das. S. 105; Einwirkung von Hydroxylamin auf die dimolekularen N. das. S. 120; Einw. von Phenylhydrazin auf die Din. das. 131; über die Condensation von Estern u. N. mittelst Natriumäthylats (H. Fleischhauer) 47, 375.
- o-Nitrobenzylverbindungen**, über einige o-N. (C. Beck) 47, 397.
- Nitrophenole**, Einwirkung von Aethylendiamin auf N., deren Aether u. corresp. Halogenverbindungen (K. Jedlicka) 48, 193.
- Oxalylverbindungen**, zur Kenntniss der O. (Th. Decev) 48, 78.
- Oxime**, zur Theorie der O. (A. Claus) 47, 139.
- Oxybchensäure**, über O. (M. Fileti) 48, 336.
- Orychinoline**, zur Kenntniss der O. (A. Claus u. H. Howitz) 47, 426.
- Papaverinäthylbromid**, zur Kenntniss des P.s (A. Claus) 47, 528.
- Paraffine**, die Synthese von Mononitrop.n (J. Bewad) 48, 345.
- Phenole**, üb. d. Einwirk. von Schwefeldioxyd auf die Natriumverbind. einiger Ph. (C. Schall) 48, 241.
- Phenylakridin**, zur Kenntniss des Ph.s (A. Claus u. J. Beckenkamp) 48, 222.
- Phenylhydrazin**, einige Ph.-Verbind. mit Metallsalzen d. Magniumgruppe (H. Schjerning) 47, 80.
- Phenylsulfonoxysulfobenzid**, üb. Ph. (R. Otto) 47, 367.
- Phenylthiobiuret**, Constitution des Thioharnstoffs u. des Ph.s (A. Claus) 47, 185.
- Phenyluracil**, über Ph. u. analoge Verbindungen (E. Warmington) 47, 201.
- Piazinabkömmlinge**, zur Kenntniss der P. (P. W. Åbenius) 47, 188.
- Pikraminsäure**, über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf P. (F. Rudolf) 48, 425.
- Piperazine**, über P. (C. Stoehr) 47, 439, 491.
- Piperidinbasen**, über P. der β -Reihe (C. Stoehr). Nachtrag 48, 17.
- Platin**, über zwei neue Sulfosalze des Pl.s (R. Schneider) 48, 411.
- Protamin**, über P. (P. Balke) 47, 567.
- Pyrazine**, über P. (C. Stoehr) 47, 439, 444; 48, 18; P.carbonsäuren, über P. (C. Stoehr) 47, 476; Herrn Stoehr zur Erwiderung

- (M. Dennstedt) 48, 95; Herrn Denstedt zur Antw. (C. Stöhr) 48, 191.
- Pyridin, über die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des P.s u. ähnlicher Basen (H. Decker) 47, 28; Berichtigungen zu dieser Abhandlung das. S. 200.
- Pyrotraubensäure, Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf P. (J. M. Lovén) 47, 173.
- Resorein, Condensationsprodukte einbasischer Säuren mit R. (G. Cohn) 48, 384.
- Resoreinbenzeln u. seine Derivate (G. Cohn) 48, 387; Resoreinphenylacetin das. S. 397; Resorein-cinnamylein das. S. 406.
- Rosenol, Untersuchung des bulgarischen R.s (W. Markownikoff u. A. Reformatsky) 48, 293.
- Rübol, über die Zusammensetzung des R.s (G. Ponzio) 48, 487.
- Salicylsäureäthylester, einige Reactionen des S.s (P. Freer) 47, 236.
- Schwefeldioxyd, über die Einwirkung von Sch. auf die Natriumverbind. einiger Phenole (C. Schall) 48, 241.
- Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat (F. W. Küster) 48, 595.
- Spectra, über die Absorptions-Sp. einiger Chromverbindungen (W. Lapraik) 47, 305.
- Stereochemie, St. oder Motochemie? (E. Molinari) 48, 113.
- Stilbene, über Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans u. ihre Umwandlung in St. (K. Elbs) 47, 44.
- Strahlen, zur Intensitäts-Bestimmung der St. (N. Teclu) 47, 568.
- Sulfinsäureester, neue Beiträge zur Kenntniss der S. (R. Otto u. A. Rössing) 47, 152.
- Sulfonsäure, über Anilide der Benzol- u. Paratoluolsulfonsäure (R. Otto) 47, 367.
- Sulfonverbindungen, zur Kenntniss einiger der Reihe der S. angehörnden Abkömml. des Naphtalins (R. Otto, A. Rössing u. J. Tröger) 47, 94.
- Synthesen, über die S. unter dem Einfluss von Zinkchlorid (J. Kondakoff) 48, 467.
- Terpen, über die Werthigkeit des rechten T.s aus d. russ. Terpentintöl (A. Stschukareff) 47, 191.
- p-Tertiärbutylphenol, über einige Derivate des p-T. (K. Jedlicka) 48, 97.
- Thioharnstoff, Constitution des Th.s u. des Phenylthiobiurets (A. Claus) 47, 135; Condensationsprod. d. β -Diketone mit Th. (P. N. Evans) 48, 489, 513, 515.
- Toluolinsulfonsäuren, über alkylirte T. (R. Schmidt) 48, 46.
- p-Toluolsulfonsäure, üb. Anilide der p-T. (R. Otto) 47, 367.
- p-Tolylsulfonoxysulfobenzid, üb. p-T. (R. Otto) 47, 367.
- „Tribromacetonitril“, über Tr. (C. Broche). Vorl. Mitth. 47, 304.
- Trichloressigsäure, über die Elektrolyse der T. (K. Elbs). Vorl. Mittheilung 47, 104.
- Ueberchromsäure, üb. das Natriumsalz der Ue. (C. Häussermann) 48, 70.
- Ueberschwefelsäure, Verfahren zur Darstell. von überschwefelsaurem Ammonium (K. Elbs) 48, 185.
- Umlagerung, intramolekulare, über die Bildung der „Dihydrochinazoline“ u. einen neuen Fall intramolekularer U. (O. Widman) 47, 343.
- Verbrennungsgase s. Kohle.
- Xanthinkörper, zur Kenntniss der X. (P. Balke) 47, 537; Kupferoxydul-Verbindungen der X. das. S. 538; Titration d. X. das. S. 549; Abscheidung der X. aus Extracten vermittelt d. Kupferverbindungen das. S. 552; Nachweis des Zuckers im Harn durch die Trommer'sche Probe das. S. 556; über das Protamin das. S. 557; Natriumverbindung des Xanthins das. S. 559; über Episarkin das. S. 563.
- Zinkchlorid, üb. die Synthesen unter Einfluss von Z. (J. Kondakoff) 48, 467.

Autorenregister.

- Abenius, P. W.**, zur Kenntniss der Piazinabkömmlinge 47, 189.
- Ammelburg, A.**, üb. die α , α_2 -Amidoacetonaphthalidmonosulfosäure d. Patents Nr. 66354 48, 286.
- Baldracco, G.**, s. M. Fileti u. G. Baldracco.
- Balke, P.**, zur Kenntniss der Xanthinkörper 47, 537.
- Beck, C.**, über einige Ortho-nitrobenzylverbindungen 47, 397.
- Beckenkamp, J.**, s. A. Claus u. J. Beckenkamp.
- Bewald, J.**, die Synthese von Mononitroparaffinen 48, 345.
- Braunschweig, R.**, über die Ester der Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) 47, 274.
- Broche, C.**, „Tribramacetonitril“ (Vorl. Mitth.) 47, 804.
- Brühl, J. W.**, Untersuchungen über asymmetrische Bicarbonsäuren 47, 274.
- Burns, P. S.**, chemisches Verhalten einiger dimolekularen Nitrile 47, 105.
- Claus, A.**, Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B. 47, 44, 135, 159, 252, 267, 414, 420, 426, 523; 48, 24, 135, 140, 151, 160, 170, 179, 185, 222, 253, 267, 270, 576.
- Claus, A.**, Constitution des Thioharnstoffs u. des Phenylthiobiurets 47, 135; zur Theorie der Oxime, das. S. 139; die Isomeric asymmetrischer Hydrazone das. S. 267; zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone 47, 420; zur Kenntniss des Papaverinäthylbromids das. S. 523; doch noch einmal Hantzsch 48, 80; zur Kenntniss des Chinolins und seiner Derivate 48, 135; über die Constitution des Benzols das. S. 576.
- Claus, A.**, u. J. Beckenkamp, zur Kenntniss des Phenylakridins 48, 222.
- Claus, A.**, u. P. Grau, zur Kenntniss des Jodchinolins 48, 160.
- Claus, A.**, u. K. Hoffmann, Nitroderivate des Isochinolins 47, 252.
- Claus, A.**, u. H. Howitz, zur Kenntniss des Orychinolins 47, 426.
- Claus, A.**, u. H. Howitz, über o-Bromchinolin 48, 151.
- Claus, A.**, und K. Junghanns, über ana-Chlorchinolin 48, 253.
- Claus, A.**, u. R. Kayser, über meta-Chlorchinolin 48, 270.
- Claus, A.**, u. C. Massau, zur Kenntniss des m-Nitrochinolins u. seiner Derivate 48, 170.
- Claus, A.**, u. E. Psychlau, zur Kenntniss der γ -Bromnicotinsäure 47, 414.
- Claus, A.**, u. M. Schöller, über o-Chlorchinolin 48, 140.
- Claus, A.**, u. G. N. Vis, über o-Nitroana-Bromchinolin. Richtigstellung 48, 267.
- Cohn, G.**, Condensationsprodukte einbasischer Säuren mit Resorin 48, 384.
- Decev, Th.**, zur Kenntniss der Oxalylverbindungen 48, 78.
- Decker, H.**, über die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins u. ähnlicher Basen 47, 28; Berichtigungen zu dieser Abhandl. das. S. 200; zur Geschichte der sog. Chinolinumbasen 47, 222.
- Dennstedt, M.**, Herrn Stoehr zur Erwiderung 48, 95.
- Eilbs, K.**, über Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthers u. ihre Umwandlung in Stilbene 47, 44; über die Elektrolyse der Trichloressigsäure 47, 104; über Nitrohydrochinon 48, 179; Verfahren zur Darstellung von überschwefelsaurem Ammonium das. S. 185.
- Ernst, R.**, experimentelle Reiträge zur Kenntniss der Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle in der Luft 48, 31.
- Evans, P. N.**, Condensationsprodukte der β -Diketone mit Harnstoff, Guanidin u. Thioharnstoff 48, 489.
- Fileti, M.**, Oxydation u. Derivate der Erucasäure. (Vorl. Mitth.) 48, 72; über Oxybehensäure 48, 336.

- Fileti, M., u. G. Baldracco, über Homoterephthalsäure 47, 532.
- Fileti, M., u. G. Ponzio, Oxydation u. Constitution der Erucaensäure 48, 323.
- Finger, H., über Derivate des o-Amidobenzamids 48, 92.
- Fleischhauer, H., über die Condensation von Ethern u. Nitrilen mittelst Natriumäthylat 47, 375.
- Fokyn, S., über die Oxydation der Diallyloxalsäure mit Kaliumpermanganat 48, 522.
- Fortmann, G., über Methyl-o-Amidobenzoessäure (Vorl. Mitth.) 47, 400.
- Freer, P. C., einige Reactionen des Acetessigesters u. des Salicylsäure-äthylesters 47, 246.
- Grau, P., s. A. Claus u. P. Grau.
- Griessmayer, V., über die Verflüchtigung des Dextrinbegriffs 48, 225.
- Haussermann, C., über das Natriumsalz der Ueberchromsäure 48, 70.
- Hoffmann, K., s. A. Claus u. K. Hoffmann.
- Howitz, H., s. A. Claus u. H. Howitz.
- Jedlicka, K., über einige Derivate des p-Tertiärbutylphenols 48, 97; Einwirkung von Aethyldiamin auf Nitrophenole, deren Aether u. corresp. Halogenverbindungen 48, 193.
- Junghanns, K., s. A. Claus u. K. Junghanns.
- Kayser, R., s. A. Claus u. R. Kayser.
- Kessler, A., über die Einwirk. von Jod auf Natriumpropylat 48, 236.
- Koch, F., Synthese des 3(n)-p-Bromphenyldihydrochinazolins 48, 549.
- Kötz, A., über Abkömmlinge des Dichlorchinazolins. (Vorl. Mitth.) 47, 303.
- Kondakoff, J., über die Synthesen unt. Einfluss v. Zinkchlorid 45, 467.
- Krückeberg, F., Weiteres zur Kenntnis des „Benzolazocyanessig-äthers“ 47, 591.
- Krückeberg, W., Synth. des 3(n)-p-Chlorphenyldihydrochinazolins 48, 542.
- Krüss, G., u. F. W. Schmidt, über die Doppelhalogenverbindungen des Goldes 47, 301.
- Küster, F. W., Schwefelwasserstoff-entwicklungsapparat 48, 595.
- Küttner, S., Synth. d. 3(n)-p-Phenyldihydrochinazolins 48, 555.
- Lapraik, W., über die Absorptionsspectra einiger Chromverbindungen 47, 305.
- Lovén, J. M., über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pyrotraubensäure 47, 173.
- Markownikoff, W., u. A. Reformatsky, Untersuchungen des bulgarischen Rosenöls 48, 293.
- Massau, C., s. A. Claus u. C. Massau.
- Merz, V., u. S. Paschkowezky, üb. eine neue Bildungsweise sekundärer aromatischer Amine 48, 454.
- Meyer, E. von, Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer 47, 105, 201, 375, 591; 48, 78, 489.
- Michael, A., Untersuchungen über Alloisomerie. Nachtrag 47, 197; über die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylendicarbonsäuremethylester 48, 94.
- Molinari, E., Stereochemie oder Motochemie? 48, 113.
- Neuburger, A., Synthese des 3(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolins 48, 561.
- Nordenskiöld, A. E., neue Untersuchungen über das Molekulargewicht der Gadoliniterde 47, 1.
- Otto, R., Mittheilungen über die Anilide, Methylanilide u. Aethylanilide der Benzol- u. Paratoluolsulfonsäure, über Phenyl- u. Paratolylsulfonoxysulfobenzid 47, 367.
- Otto, R., u. A. Rössing, neue Beiträge zur Kenntnis der Sulfinsäureester 47, 152.
- Otto, R., A. Rössing u. J. Tröger, zur Kenntnis einiger der Reihe der Sulfonverbindungen angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins 47, 94.
- Paal, C., üb. Chinazolin-Synthesen. 1. Mitth. 48, 537.

- Paschkowezky, S., über die Darstellung von Magnesiumstickstoff 47, 89; s. a. V. Morz u. S. Paschkowezky.
- Petersen, E., über Doppelhalogenverbindungen des Goldes 48, 88.
- Ponzio, G., über die Zusammensetzung des Rüböls 48, 487; s. a. M. Filoti u. G. Ponzio.
- Psychlau, E., s. A. Claus u. E. Psychlau.
- Reformatsky, A., s. W. Markownikoff u. A. Reformatsky.
- Robertson, S., zur Kenntn. der β -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° u. von deren Derivaten (Vorl. Mitth.) 48, 534.
- Rosenfeld, M., üb. die Einwirkung von Natrium auf Wasser 48, 599.
- Rössing, A., s. R. Otto, A. Rössing u. J. Tröger, sowie R. Otto u. A. Rössing.
- Rudevitsch, W., Untersuchung eines Dekanaphthens d. kaukasisch. Naphta. (Vorl. Mitth.) 48, 188.
- Rudolf, Fr., über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pikrinsäure 48, 425.
- Saytzeff, N., Analyse d. Alexeiew'schen schwefelhaltigen Wassers einer in der Nähe d. Stadt Samara gelegenen Mineralquelle 48, 518.
- Schall, C., über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Natriumverbindung. einig. Phenole 48, 241.
- Schjerning, H., einige Phenylhydrazinverbindungen mit Metallsalzen der Magniumgruppe 47, 80.
- Schmidt, F. W., s. G. Krüss u. F. W. Schmidt.
- Schmidt, R., über alkylirte Tolidinsulfonsäuren 48, 46.
- Schneider, R., über das Verhalten des Dinatriumplato-Sulfoplatins gegen Wasser u. über zwei neue Sulfosalze des Platins 48, 411.
- Schöllner, M., s. A. Claus u. M. Schöllner.
- Stock, A., zur Kenntniss der Auramine 47, 401. Bemerkung dazu 48, 601.
- Stoehr, C., über Pyrazine u. Piperazine. 1. Abhandl. 47, 439; über Piperidinbasen der β -Reihe. Nachtrag 48, 17; über Pyrazine. 2. Abhandl. das. S. 18; Herrn Dennstedt zur Antwort 48, 191.
- Stoehr, C., u. M. Wagner, über methyilirte Dipyridyle 48, 1.
- Stohmann, F., calorimetrische Untersuchungen. 29. Abhandlung (F. Stohmann u. Langbein): Hydrirung geschlossener Ringe 48, 447.
- Stollberg, K., Synthese des 3(n)-Allyldihydrochinazolins 48, 569.
- Ström, T., über die Einwirkung von Natriumäthylat u. Ammoniak auf Isocaproacton 48, 209.
- Stschukareff, A., über die Werthigkeit des rechten Terpens aus dem russischen Terpentinöl 47, 101.
- Teclu, N., zur Frage der Laboratoriumsbrenner 47, 535; zur Intensitäts-Bestimmung der Strahlen 47, 588.
- Tröger, J., s. R. Otto, A. Rössing u. J. Tröger.
- Vaubel, W., über das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nasirendes Brom 48, 75, 315.
- Vis, G. N., die Constitution des Morphins 47, 584; Isomere u. Verwandte des Analgens 48, 24; s. a. A. Claus u. G. N. Vis.
- Wagner, M., s. C. Stoehr u. M. Wagner.
- Walter, J., zur Kenntniss des Orthoameisensäureäthylesters 48, 281.
- Warmington, E., über Phenyluracil u. analoge Verbindungen 47, 201.
- Widman, O., über die Bildung der „Dihydrochinazoline“ und einen neuen Fall von intramolekularer Umlagerung 47, 348.
- Wiederhold, E., über die Löslichkeit der Harzöle u. Mineralöle u. der Mischung beider in Aceton 47, 394.

