JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 168.

LEIPZIG, 1899.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 60.

LEIPZIG, 1899.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

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

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

INHALT

des sechzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(10. Juli 1899.)

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Ludwig Berend und Joachim Herms: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Acenaphtenchinon . 1

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

M. Busch: Untersuchungen in der Biazolreihe . . . 25

Biazole aus Carbazinsäuren 25

I. E. Ziegele: Ueber Thiobiazoldithiol . . . 40

II. E. Ziegele: Ueber Methyldithiobiazoldithiol . 51

W. Vaubel: Ueber die Molekulargrösse der Eiweisskörper . 55

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CXCI. C. Willgerodt und H. Dauner: Ueber p-Tolylpseudoazimidochinolin 72

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XXXIV. W. Hentschel: Zur Kenntniss des o-Tolylglycins 80

Seite
L. Marchlewski: Gossypol, ein Bestandtheil der Baumwollsamen 84
L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls 91
A. Michael: Ueber die Ersetzung des Natriums im Natriumphenylsulfonessigester durch Alkyle 96
Berichtigungen 96

Drittes, viertes und fünftes Heft.

(26. August 1899.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXCII. C. Willgerodt und Hermann Klein: Ueber p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol, sowie über Pikryl- und o-p-Dinitrophenyl-as-m-Xylylhydrazin und Derivate derselben 97

Aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Julius Troeger und Victor Hornung: Ueber die Einwirkung von Einfach- und Zweifach-Chlorschwefel auf sulfinsaure und thiosulfonsaure Salze, sowie auf Mercaptane 113

P. Petrenko-Kritschenko: Ueber Tetrahydropyronverbindungen 140

V. Merz und H. Strasser: Ueber die naphtylirten Benzidine 159

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

M. Busch: Untersuchungen in der Biazolreihe (Schluss) 187

III. W. Stramer: Ueber Phenyldithiobiazolonthiol 187

IV. Jos. Wolff: Einwirkung von Aminbasen auf Phenyldithiobialolondisulfid 192

V. Jos. Wolff: Ueber die Condensationsprodukte des Phenyldithiobiazolonhydrosulfamins mit Aldehyden und Ketonen 197

VI. H. von Baur-Breitenfeld: Ueber Paratolyldithiobiazolonthiol 206

VII. Heinrich Münker: Ueber o-Tolyl-, α- und β-Naphtyldithiobiazolonthiol 212

Seite

VIII. M. Busch: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylmethylthiobiazolindisulfid 216

IX M. Busch: Phenyl-dithio-carbazinsäure und Benzoylchlorid 217

X. M. Busch: Ueber Biazoline aus Paratolyldithiocarbazinsäure und deren Ester 219

XI. Fr. Best: Ueber o-Anisyl-, α- und β-Naphtyldithiocarbazinsäure und Derivate derselben . . 225

XII. Alfr. Stern: Ueber die Einwirkung von Ketonen auf Phenyldithiocarbazinsäure 233

XIII. Alfr. Stern: Ueber Biazolbildung bei der Phenylcarbazinsäure und Phenylthiocarbazinsäure . 235

K. Stephan: Ueber eine Umwandlung von Geraniol in Terpineol vom Schmelzpunkt 35° 244

George Young: Ueber Darstellung und Eigenschaften der Naphtylharnstoffe 255

Sechstes, siebentes und achtes Heft.

(14. October 1899.)

J. Kondakow und Lutschinin: Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe 257

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XXXV. Dr. M. Klimmer: Ueber Lilienfeld's Peptonsynthese 280

Arthur Michael: Ueber einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie. I. 286

G. Bode: Erwiderung auf die Abhandlung des Herrn Marchlewski „Zur Kenntniss des Chlorophylls“ 385

Nic. Teclu: Zur Kennzeichnung der Flamme 396

Nic. Teclu: Neue Ozon-Apparate 402

Georg Cohn: Ueber die Salicylanilidacetsäure und ihre Derivate 404

L. Marchlewski: Zur Tautomeriefrage des Isatins. (Vorläufige Mittheilung) 407

Neuntes, zehntes und elftes Heft.

(7. December 1899.)

Seite

Arthur Michael: Ueber einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie. II. 409

J. L. W. Thudichum: Einige Reactionen des Phrenosins, des Cerebrogalactosids aus dem menschlichen Gehirn . . . 487

J. Troeger: Einwirkung von Acetessigester sowie substituirten Acetessigestern auf p-Amidobenzoësäure bei An- und Abwesenheit von Pyridin 507

J. Troeger und E. Ewers: Ueber α-Dichlorpropionthioamid 520

R. Schneider: Ueber das Wismuthoxydul und das Wismuthsulfür 524

A. Klages: Die Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon durch Ameisensäure 544

Zwölftes Heft.

(27. December 1899.)

V. Merz und H. Strasser: Ueber naphtylirte Phenylendiamine 545

Ed. Donath und Hugo Ditz: Zur Oxydation organischer Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung 566

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XXXVI. W. Hentschel: Ueber das Verhalten des Indigotins in der Kalischmelze 577

W. Marek: Zur Wasserdestillation 582

Register 585

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

45. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Acenaphtenchinon;

von

Ludwig Berend und Joachim Herms.

Die von Curtius und seinen Schülern im letzten Jahrzehnt ausgeführten Untersuchungen über die, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Aldehyde und Ketone unter Wasseraustritt entstehenden, Verbindungen und deren Derivate haben im Verlaufe dieser Arbeiten zur Entdeckung einer Reihe von Gesetzmässigkeiten geführt, deren Zusammenstellung nicht ohne Nutzen erscheint, um eine klare Einsicht in den Chemismus dieser Körperklassen zu gewinnen.

Curtius[1]) hatte die glückliche Idee, die vorher unübersichtliche Nomenclatur dieser Art von Verbindungen dadurch wesentlich zu vereinfachen, dass er dasjenige fette Kohlenstoffatom in den verwendeten Aldehyden und Ketonen, an welchem die Condensation mit Hydrazin vor sich geht, zum Ausgangspunkte wählte und nun, jenachdem bei der Bildung der neuen Körper 1 oder 2 Mol. Aldehyd oder Keton betheiligt waren, alle hierher gehörigen Verbindungen ansah als Substitutionsprodukte des hypothetischen Hydrazimethylens

oder Azimethylens $CH_2{=}N{-}N{=}CH_2$,

in denen die Wasserstoffatome des Methylens ganz oder theilweise durch fette oder aromatische Radikale ersetzt sind.

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 96.

I.

Bei Condensationen zwischen Hydrazinhydrat und einwerthigen Aldehyden reagiren gewöhnlich 2 Mol. des Aldehyds mit 1 Mol. Hydrazinhydrat derart, dass unter Austritt von 3 Mol. Wasser, bei den niederen Gliedern bereits in der Kälte, bei den höheren erst nach längerem Erwärmen, eine Reihe von Körpern entsteht, die mit dem Namen Aldazine belegt worden sind und nach folgender Gleichung entstehen:

$$R-C\overset{O}{\underset{H}{}}+H_2N-NH_2,\ H_2O+\overset{O}{\underset{H}{}}C-R = R-CH=N-N=HC-R + 3H_2O.$$

Sie bilden feste Verbindungen, sind schwer löslich in Wasser, mehr oder weniger leicht in Alkohol und Aether. Kochendes Wasser, sowie verdünnte Säuren und Alkalien verändern sie nicht; daher entstehen sie auch in saurer Lösung. Im Gegensatz zu den später zu besprechenden Condensationsprodukten der Monoketone, den Ketazinen. Bei der Destillation zerfallen sie in Stickstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe:

z. B. $C_6H_5-CH=N-N=HC-C_6H_5$

in Stickstoff und C_6H_5-CH
$\quad\quad\quad

Luftabschluss in die zuerst beschriebene beständige Form der Aldazine übergehen, nach der Gleichung:

$$2R-CH=N-NH_2 = R-CH=N-N=HC-R + N_2H_4.$$

Diese selben Aldazine sind auch erhältlich aus den genannten unsymmetrischen Hydrazinen durch Condensation derselben mit einem weiteren Molekül Aldehyd beim Erwärmen im Rohre:

$$R-CH=N-NH_2 + \overset{H}{\underset{O}{}}C-R = R-CH=N-N=HC-R + H_2O.$$

II.

Monoketone reagiren mit Hydrazinhydrat gleichfalls auf zwei verschiedene Weisen.

Bei Anwendung von überschüssigem Hydrazinhydrat geht die Einwirkung in der Weise vor sich, dass nach der Gleichung

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO + N_2H_4, H_2O = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=N-NH_2 + 2H_2O$$

secundäre unsymmetrische Hydrazine entstehen analog den Aldehydcondensationen, welche schon in der Kälte leicht übergehen in die beständigen Ketazine, indem 2 Mol. unter Hydrazinabspaltung sich vereinigen:

$$2\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=N-NH_2 = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=N-N=C\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} + N_2H_4.$$

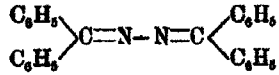
Diese Ketazine erhält man von vornherein, wenn man auf 2 Mol. Keton 1 Mol. Hydrazinhydrat einwirken lässt, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2N-NH_2.H_2O + OC\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=N-N=C\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} + 3H_2O$$

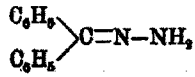
als wohl charakterisirte Verbindungen, die, wenn sie aus fetten Radicalen zusammengesetzt sind, flüssig, wenn aus aromatischen, fest sind. Sie sind löslich in Alkohol und Aether, die niedrigsten Glieder auch in Wasser.

Gegen Alkalien sind sie beständig, demgemäss auch gegen Fehling'sche Lösung. Natriumamalgam wirkt erst nach längerem Stehen oder in der Wärme. Bei der Destillation gehen sie unzersetzt über.

Eine Ausnahme von dieser Gesetzmässigkeit bildet von den bisher untersuchten Körpern dieser Classe das Benzophenon, das anstatt unter Bildung des Ketazins Bisdiphenylazimethylen



mit Hydrazinhydrat stets so reagirt, dass sich unter Zusammentritt äquimolekularer Mengen der Componenten das secundäre unsymmetrische Diphenylmethylenhydrazin

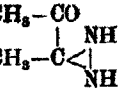


bildet. Dieses ist eine echte Base, die mit Säuren Salze bildet, sich unzersetzt destilliren lässt, mit grösster Leichtigkeit beim Schütteln mit Aldehyden sich condensirt, bei der Oxydation mit HgO in eine Tetrazoverbindung übergeht, kurz alle Kennzeichen eines secundären unsymmetrischen Hydrazins besitzt.

III.

o-Diketone[1]) reagiren in der Weise mit Hydrazinhydrat, dass eine successive Ersetzung der beiden Ketonsauerstoffatome durch den Rest $(N_2H_2)''$ stattfindet. Der Ersatz des ersten Sauerstoffatoms findet meist bereits in der Kälte statt; wird die einfach substituirte Verbindung bei Wasserbadtemperatur im geschlossenen Rohre mit einem zweiten Mol. N_2H_4, H_2O behandelt, so resultirt der zweifach substituirte Körper, den man auch in einer Reaction erhalten kann, wenn man die alkoholische Lösung des o-Diketons mit 2 Mol. Hydrazinhydrat längere Zeit kocht oder im Rohr erwärmt.

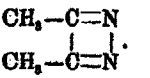
Eine Ausnahme bildet das Diacetyl $CH_3—CO—CO—CH_3$, welches bei dem Versuche, die einfach substituirte Verbindung



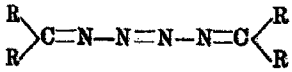
zu erhalten, eine sauerstofffreie Verbindung giebt, welche beim Kochen mit Säuren in Diacetyl und Hydrazinsalz zerfällt und

[1]) Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 161.

zugleich auf Grund der Analyse höchst wahrscheinlich nach dieser Formel zusammengesetzt ist:



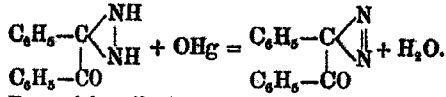
Da die entstehenden Körper sich wie schwache Säuren verhalten und Silbersalze geben, da sie sich nicht in wässriger Lösung mit Aldehyden condensiren, da sie bei der Oxydation mit HgO Azoverbindungen geben, beim Destilliren unter Stickstoffabgabe in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen und durch verdünnte Säuren und Alkalien verhältnissmässig schwer angegriffen werden, so ist in ihnen das Vorhandensein der Gruppe $(NH-NH)''$ anzunehmen, während, wie an dem Beispiele des Benzophenons oben gezeigt wurde, die bei Condensation von Aldehyden und Monoketonen mit überschüssigem Hydrazinhydrat entstehenden, secundären unsymmetrischen Hydrazine, welche ebenfalls die Gruppe $(N_2H_2)''$ enthalten, wegen ihrer basischen Eigenschaften sowie wegen der bei der Oxydation aus ihnen entstehenden Tetrazoverbindungen der allgemeinen Formel



höchst wahrscheinlich den Sauerstoff der Carbonylgruppe durch die Gruppe $(N-NH_2)''$ ersetzt haben.

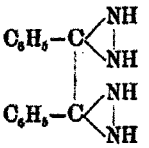
Diese mono- und di-substituirten Verbindungen nun vermögen wieder eine Reihe der verschiedenartigsten Reactionen einzugehen, die trotz der Aehnlichkeit der Ausgangskörper zu ganz verschiedenen Verbindungen führen.

In benzolischer Lösung mit Quecksilberoxyd geschüttelt, geben die mono-substituirten unter Austritt von 1 Mol. Wasser rothgefärbte echte Azoverbindungen nach der Gleichung z. B.:



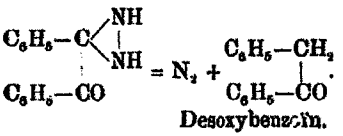
Benzoylphenylhydrazimethylen — Benzoylphenylazomethylen.

Unter den gleichen Bedingungen liefert das di-substituirte Diphenylbishydrazimethylen



ebenfalls eine rothgefärbte Verbindung, jedoch zersetzt sich dieselbe schon sofort in der Lösung, und unter Entlassung des sämmtlichen Stickstoffs und Entfärbung der Lösung hinterbleibt Tolan.

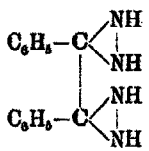
Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geben die monosubstituirten Diketone ihren Stickstoff leicht und vollständig ab; die vorher durch Vermittelung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatome gehen direct an das Ketokohlenstoffatom, welches vorher die Hydrazigruppe gebunden hielt:



Desoxybenzoïn.

Nebenher geht eine geringe Ammoniakentwicklung, die stärker wird, wenn der Versuch unter gewöhnlichem Luftdruck vorgenommen wird.

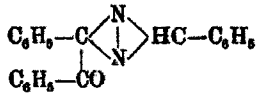
Das von den di-substituirten Verbindungen bisher allein untersuchte Diphenylbishydrazimethylen



zerfällt im luftverdünnten Raum bei 230° unter starker Stickstoff- und Ammoniakentwicklung. Der dabei entstehende Körper ist eine Aziverbindung und ihm ist wegen seiner Spaltung in Benzylphenylketon $C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_5$ und Hydrazinsalz beim Kochen mit Säuren höchstwahrscheinlich die Formel beizulegen:

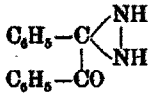
Dibenzylphenylazimethylen.

Einen sehr weitgehenden und ziemlich complicirten Reactionsverlauf haben Curtius und Thun[1]) constatiren können bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Condensationsprodukt von Benzaldehyd und Benzoylphenylhydrazimethylen:



Benzoylisobenzalazin.

Einmal geht hierbei die normale Reaction in der Weise vor sich, dass die vorhandene CO-Gruppe durch den Hydrazirest $(NH-NH)''$ substituirt wird. Gleichzeitig wird aber durch die verseifende Wirkung des dabei entstehenden Wassers das unsymmetrische Benzalhydrazin $C_6H_5-CH=N-NH_2$ abgespalten und es wird Benzoylphenylhydrazimethylen



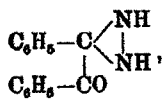
regenerirt.

Das durch das vorhandene Wasser in das beständige Benzalazin umgewandelte unsymmetrische Benzalhydrazin

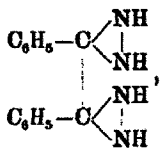
$(2\,C_6H_5-CH=N-NH_2 = C_6H_5-CH=N-N=CH-C_6H_5 + N_2H_4)$

lässt das dabei frei werdende Hydrazin auf das gebildete, am anderen C-Atome substituirte Monohydraziprodukt einwirken unter Bildung von Diphenylbishydrazimethylen, so dass folgende Körper neben einander im Reactionsgemisch auftreten:

1. Benzoylphenylhydrazimethylen,



2. Diphenylbishydrazimethylen,



[1]) A. a. O. S. 178.

3. Benzalhydrazin,

$$C_6H_5-CH=N-NH_2,$$

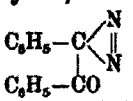
4. Benzalazin,

$$C_6H_5-CH=N-N=HC-C_6H_5,$$

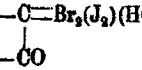
5. Hydrazinhydrat,

$$NH_2-NH_2,\ H_2O.$$

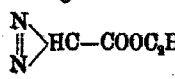
Das oben erwähnte, durch Oxydation von Benzoylphenylhydrazimethylen mit HgO erhaltene Derivat des Azomethylens, das Benzoylphenylazomethylen[1])



vermag nun wieder eine Reihe höchst interessanter Reactionen einzugehen, in denen unter Loslösung der Doppelstickstoffgruppe vom Kohlenstoff andere Substituenten, wie Halogene und Halogenwasserstoffsäuren, an ihre Stelle treten unter Bildung einer Anzahl gut charakterisirter neuer Verbindungen, die nach folgenden Formeln zusammengesetzt sind:



Die analogen Reactionen finden statt bei den, ebenfalls von Curtius[2]) dargestellten, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Ester von Amidofettsäuren entstehenden Diazofettsäureestern, z. B. Diazoessigsäureester,



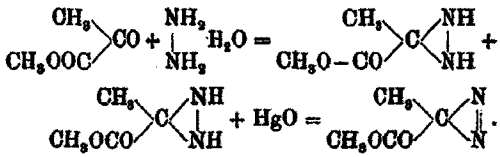
in denen ebenfalls die Diazogruppe an einem fetten Kohlenstoffatom sich befindet. Der Beweis für diese Auffassung der Structur der Diazofettsäureester liegt einmal in dem Verhalten dieser Verbindungen selbst, z. B. in dem erwähnten Austausch der Stickstoffgruppe gegen Halogene, andererseits wird er durch die Thatsache erbracht, dass man dieselbe Verbindung, welche aus α-Amidopropionsäuremethylester durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht, erhält, wenn man auf Brenztraubensäuremethylester zuerst Hydrazinhydrat einwirken lässt und das entstandene Produkt mit Quecksilberoxyd oxydirt.

---

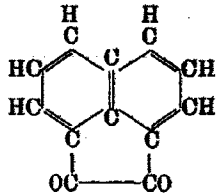
[1]) Curtius u. Lang, dies. Journ. [2] **44**, 545.

[2]) Dies. Journ. [2] **39**, 107; Ber. **23**, 3036.

1. $CH_3-CH(NH_2)-COOCH_3 + NOOH = CH_3-C(=N-N)-COOCH_3 + 2H_2O.$

2. 

Es musste nach den vorliegenden Resultaten der Curtius'schen Arbeiten von besonderem Interesse sein, die Einwirkungsprodukte von Hydrazinhydrat auf das Acenaphtenchinon



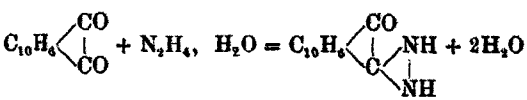
zu studiren, einen Körper, der, wenngleich ebenfalls ein o-Diketon wie das von Curtius untersuchte Benzil, dennoch in der chemischen Natur des Naphtalinkerns, mit dem in ihm die beiden Ketongruppen verbunden sind, eine nicht unwesentliche Modification gegenüber dem Benzil darstellt und demgemäss ein von diesem Körper verschiedenes Verhalten wahrscheinlich machte.

In der That hat es sich im Verlaufe der Arbeit gezeigt, dass die Verschiedenheit in der Constitution beider Verbindungen, die beim Acenaphtenchinon die beiden Ketongruppen an einem und demselben, durch Condensation zweier Benzolkerne entstandenen Naphtalinkern haften lässt, während sie im Benzil an zwei isolirte Benzolreste gebunden sind, eine theilweise sehr bemerkenswerthe Verschiedenheit im Verhalten gegen Hydrazinhydrat zu Tage treten lässt.

Dieser Unterschied macht sich bereits äusserlich auffällig bemerkbar in einem direct entgegengesetzten Verhältniss des Steigens und Fallens der Schmelzpunkte in den sich entsprechenden Verbindungen. Während nämlich, wie aus der am Schlusse beigefügten tabellarischen Uebersicht zu ersehen ist, beim Benzil der Eintritt der ersten Hydrazingruppe ein Steigen des Schmelzpunktes um 56° gegen den des Ausgangs-

produktes bewirkt, sehen wir beim Acenaphtenchinon ein Sinken des Schmelzpunktes um 113° eintreten. Die Einführung der zweiten Hydrazingruppe führt beim Benzil ein Sinken des Schmelzpunktes gegen das einfach substituirte Produkt um 4° herbei, beim Acenaphtenchinon bewirkt sie im Gegentheil eine Steigerung desselben um 52°; kurz, schon äusserlich dokumentirt sich die Verschiedenheit der correspondirenden Derivate augenfällig.

Acenaphtenchinon und Hydrazinhydrat reagiren gemäss der im Anfange der Einleitung aufgestellten Regel von der succesiven Ersetzung der Ketogruppen in o-Diketonen durch die Hydrazigruppe (NH—NH)″ derart, dass bei Einwirkung von 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Acenaphtenchinon zunächst die monosubstituirte Verbindung sich bildet nach der Gleichung:

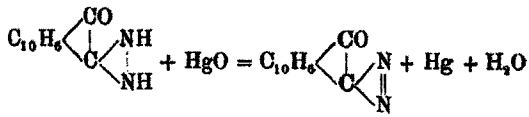


peri-Naphtoylhydrazimethylen.

Dass in der That an die Stelle des Ketosauerstoffs die Gruppe (NH—NH)″ und nicht etwa der unsymmetrische Hydrazinrest (N—NH_2)″ getreten ist, erhellt besonders aus der grossen Beständigkeit des entstehenden Körpers gegen kochendes Wasser und verdünnte Säuren, sowie aus dem Fehlen irgendwelcher basischen Eigenschaften, die gerade die unsymmetrisch substituirten Hydrazine in charakteristischer Weise zu zeigen pflegen.

Zugleich mit diesem Körper bildete sich bei der Reaction noch eine andere Verbindung in wechselnder Menge, die sich als schmutzig braunes Pulver unlöslich aus der alkoholischen Reactionsflüssigkeit ausschied und durch Behandeln mit Chloroform im Extractionsapparate als hellgelbes Pulver erhalten wurde, dessen chemische Aufklärung einer zukünftigen Untersuchung vorbehalten bleibt.

Das entstandene peri-Naphtoylhydrazimethylen wurde in benzolischer Lösung der Oxydation mit Quecksilberoxyd unterworfen, und wir erhielten in der That das erwartete Azoprodukt, das sich nach folgender Gleichung bildet:



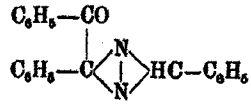
peri-Naphtoylazomethylen.

Immerhin erfolgt die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Monohydrazisubstitutionsprodukt ziemlich schwer und im Gegensatze zu der bei dem Curtius'schen Benzoylphenylhydrazimethylen schon leicht in der Kälte erfolgenden Oxydation bedarf es in unserem Falle dauernder Wärmezufuhr bis zum Sieden des Benzols, um die Oxydation herbeizuführen. Trotzdem war die Ausbeute nur gering, und es liess sich in den letzten Krystallfractionen jedesmal unverändertes Ausgangsprodukt nachweisen durch eine scharfe Farbenreaction, die im Auftreten einer charakteristischen Violettfärbung beim Hinzufügen eines Tropfens conc. Schwefelsäure besteht, eine Reaction, die das peri-Naphtoylhydrazimethylen liefert und damit scharf unterscheidet von dem durch Oxydation aus ihm hervorgegangenen peri-Naphtoylazomethylen, welches beim Berühren mit conc. Schwefelsäure lebhaft verpufft, ohne irgend eine auffällige Farbenerscheinung zu zeigen.

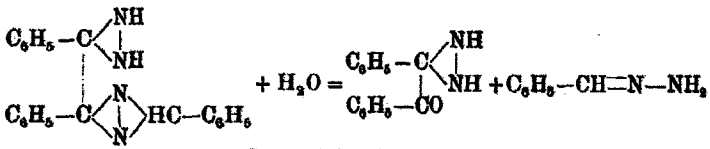
Auch unterscheidet sich unser Azoprodukt von dem Curtius'schen durch seine grosse Beständigkeit, denn während dieses bereits, wie die Analyse zeigt, nach einigen Tagen in eine fast stickstofffreie Substanz sich zersetzt hat, bleibt das peri-Naphtoylazomethylen, selbst beim Aufbewahren an der Luft, in Farbe und Zusammensetzung lange Zeit unverändert, auch zersetzt es sich noch nicht wie das Benzoylphenylazomethylen beim Schmelzpunkte: Thatsachen, die doch ohne Zweifel dem Umstande zugeschrieben werden müssen, dass in unserem Falle der Naphtalinkern dem Molekül eine grössere Stabilität verleiht, als es die beiden isolirten Benzolreste des Benzoylphenylazomethylens vermögen.

Diese Annahme findet eine weitere Bestätigung durch die Existenz einiger Derivate des Acenaphtenchinons, deren Darstellung beim Benzil nicht gelungen ist.

Wie oben bemerkt, vermochten Curtius und Thun nicht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylisobenzalazin

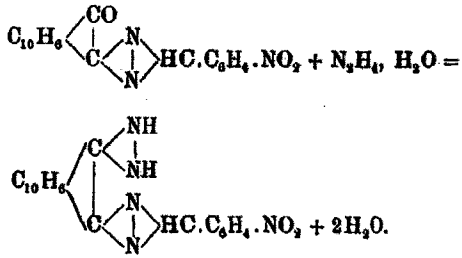


die zweite, unangegriffene Ketogruppe durch die Hydrazigruppe (NH—NH)″ zu ersetzen, indem das entstehende Substitutionsprodukt sogleich durch die verseifende Wirkung des ausgetretenen Wassers wieder zerlegt wird nach folgender Gleichung:

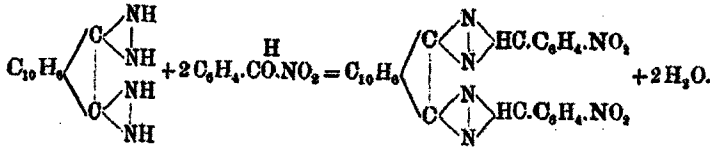


Benzoylphenylhydrazimethylen Benzalhydrazin.

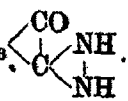
Die grössere Beständigkeit des Acenaphtenchinons nun bewirkt, dass im gleichen Falle die eingeführte zweite Hydrazigruppe so fest am Kohlenstoffatom der zweiten Ketogruppe haftet, dass keine Verseifung durch das Reactionswasser erfolgt und demgemäss nach folgender Gleichung die Bildung des peri-Naphtylenhydrazimethylen-m-nitroisobenzalazins erfolgt:



Hiernach war auch die Existenzfähigkeit derjenigen Verbindung zu erwarten, welche aus obigem Körper bei der Ersetzung der Hydraziwasserstoffatome durch einen zweiten Nitrobenzaldehydrest entsteht, und es gelang in der That, diese Verbindung durch Einwirkung von 2 Mol. m-Nitrobenzaldehyd auf 1 Mol. peri-Naphtylendihydrazimethylen leicht zu erhalten, trotzdem bei dieser Reaction 2 Mol. Wasser austreten.



Experimenteller Theil.

Perinaphtoylhydrazimethylen, 

10 Grm. des nach den Angaben von Graebe und Gfeller[1]) durch Oxydation von Acenaphten mittelst Natriumbichromat in Eisessiglösung dargestellten Acenaphtenchinons vom Schmelzp. 253° (uncorr.) wurden, in ca. 300 Ccm. Alkohol abs. suspendirt, auf dem Wasserbade bis nahe zum Sieden erhitzt, und die 1 Mol. entsprechende Menge Hydrazinhydrat (2,3 Grm.), mit abs. Alkohol verdünnt, aus einem Tropftrichter allmählich zufliessen gelassen. Der Zusatz des Hydrazinhydrates wurde so geregelt, dass bei dem nach jedesmaligem Zusatz erfolgenden Aufsieden der Flüssigkeit keine Hydrazindämpfe im Kühlrohr auftraten; schon vor beendetem Hydrazinzusatz ging das Acenaphtenchinon in Lösung, doch bildete sich jedesmal, wie schon im theoretischen Theile erwähnt wurde, durch eine nebenher verlaufende Reaction ein stickstoffhaltiges Nebenprodukt, welches sich unlöslich aus der alkoholischen Flüssigkeit ausschied, nach dem Auswaschen mit warmem Alkohol bis 270° noch nicht geschmolzen war und eine schmutzig braune Farbe zeigte. Von dieser Ausscheidung wurde nach kurzem, leichten Sieden die braun gewordene Lösung abfiltrirt und mit so viel heissem Wasser versetzt, bis ein rother Körper in amorphen Flocken sich aus der milchig trübe gewordenen Flüssigkeit ausschied. Diese rothe Substanz, jedenfalls eine harzige Verunreinigung, bildete sich in wechselnden Mengen je nach angewandten Bedingungen. Während ihre Bildung unter den beschriebenen Verhältnissen auf eine geringe Menge

[1]) Ann. Chem. 276.

beschränkt blieb, steigerte sie sich, als bei einer andern Versuchsanordnung die gesammte Menge Hydrazinhydrat auf ein Mal hinzugegeben, oder wenn die Lösung längere Zeit im scharfen Sieden erhalten wurde. Der Punkt der vollständigen Ausfällung der rothen Beimengung war daran kenntlich, dass eine abfiltrirte Probe der Lösung rein gelb erschien. Es wurde dann, nachdem durch kurzes Aufkochen das Zusammenballen der Flocken erreicht war, schnell abfiltrirt und mit dem Wasserzusatz fortgefahren, bis die immer stärker werdende milchige Trübung beim Aufkochen gerade noch in Lösung ging; beim Erkalten schied sich dann das Perinaphtoylhydrazimethylen in Form mikroskopischer wetzsteinartiger Spiesse, öfters auch als drusenförmige Nadelaggregate von gelber bis brauner Farbe aus. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit kaltem verdünnten Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute ca. 6 Grm.

Das Condensationsprodukt ist leicht löslich in heissem Alkohol, sowie in Benzol, Aether und Chloroform, weniger gut in heissem Wasser, aus dessen Lösung es beim Erkalten unverändert wieder ausfällt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 140°, der Stickstoff wird erst bei ungefähr 165° entlassen.

Aus der Mutterlauge schied sich meist noch in geringer Menge ein hellgelber Körper aus, dessen Schmelzpunkt annähernd bei 130° lag und der demgemäss wohl als unreines Perinaphtoylhydrazimethylen anzusprechen ist.

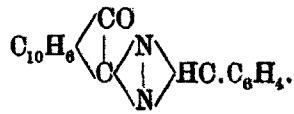
Die Analyse bestätigte die angegebene Formel.

1. 0,1669 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4779 Grm. CO_2 und 0,0628 Grm. H_2O.

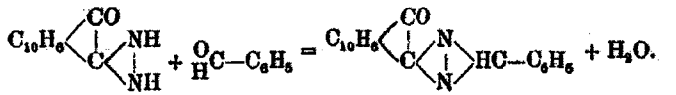
2. 0,1855 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 761 Mm. Druck 23 Ccm. N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_8ON_2$:		Gefunden:
$C_{12} = 144$	C = 73,47 %	C = 73,18 %
$H_8 = 8$	H = 4,08 „	H = 4,17 „
$O = 16$	O = 8,17 „	O = 8,39 „
$N_2 = 28$	N = 14,28 „	N = 14,26 „
M = 196	100,00	100,00.

Perinaphtoyl-(methylen)-m-nitroisobenzalazin,



Zum Nachweise der Wasserstoffatome der Hydrazigruppe des Perinaphtoylhydrazimethylens wurde versucht, dieses mit Benzaldehyd zu condensiren, wobei erwartet wurde, dass sich das Condensationsprodukt nach folgender Gleichung bilden würde:



Es wurde daher 1 Grm. der Verbindung in einem Kölbchen mit 0,6 Grm. Benzaldehyd übergossen und die Mischung einige Zeit in ein siedendes Wasserbad gesenkt. Die Masse ging in Lösung, färbte sich rothbraun, und Wassertropfen traten an den Gefässwandungen auf, die durch Fliesspapier entfernt wurden. Die Masse wurde zähflüssig und bildete nach dem Erkalten einen harten Lack, aus dem es auf keine Weise gelang, durch Lösungsmittel das Condensationsprodukt zu isoliren. Veränderte Versuchsbedingungen, wie Zusammenbringen der Componenten in abs. alkoholischer Lösung oder Erhitzen im geschlossenen Rohr führten zu keinem andern Resultate.

Um den Verharzungen des Benzaldehyds aus dem Wege zu gehen, verwandten wir nun einen bei gewöhnlicher Temperatur festen Aldehyd, den m-Nitrobenzaldehyd (Schmelzp. 58°), und es gelang, vermittelst dieser Verbindung das Condensationsprodukt rein zu erhalten.

5 Grm. Perinaphtoylhydrazimethylen wurden mit 4 Grm. m-Nitrobenzaldehyd zusammen fein gepulvert und das innige Gemisch in einem Kölbchen ins Wasserbad eingesenkt. Der schmelzende Aldehyd durchtränkt die sich roth färbende Masse gleichmässig, die auftretenden Wassertropfen werden durch Fliesspapier entfernt; nach ca. $^1/_2$ Stunde ist die Masse in ein hellgelbes, lockeres Pulver verwandelt. Dieses wurde zur Entfernung unangegriffener Ausgangsmaterialien zwei Mal mit abs. Alkohol ausgekocht, in welchem der neue Körper sehr schwer

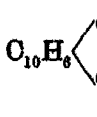
löslich ist, und das so erhaltene Produkt zwei Mal aus je 75 Ccm. frisch fractionirtem Nitrobenzol umkrystallisirt, aus welchem es beim Erkalten in strohgelben, mikrokrystallinen Nadeln erhalten wird. Diese wurden abgesaugt und reichlich mit abs. Alkohol, zum Schlusse mit abs. Aether ausgewaschen. Der neue Köper schmilzt unter Zersetzung bei 253°, ist gut löslich in heissem Nitrobenzol, weniger gut in heissem Chloroform, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

1. 0,1958 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5 Grm. CO_2 und 0,0581 Grm. H_2O.

2. 0,2535 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 15° und 746,2 Mm. Druck 13 Ccm. N.

Berechnet für die Formel $C_{19}H_{11}N_3O_3$:		Gefunden:
$C_{19} = 228$	C = 69,30 %	C = 69,64 %
$H_{11} = 11$	H = 3,34 „	H = 3,24 „
$N_3 = 42$	N = 12,76 „	N = 12,85 „
$O_3 = 48$	O = 14,60 „	O = 14,27 „
M = 329	100,00	100,00.

Perinaphtoylazomethylen, $C_{10}H_6$  .

Zur Darstellung der Azoverbindung wurden 5 Grm. Perinaphtoylhydrazimethylen in ca. 50 Ccm. abs. Benzol am Rückflusskühler gelöst, zum Sieden gebracht und zu der heissen Lösung 7 Grm. Quecksilberoxyd auf ein Mal hinzugegeben. Es trat sofort Abscheidung grauen Quecksilbers ein, die durch wiederholtes Erwärmen und starkes Schütteln der sich dunkelrothbraun färbenden Flüssigkeit befördert wurde. Die Reaction konnte als beendet angesehen werden, wenn sich das gebildete Quecksilber leicht und schnell zu Boden setzte, was nach ungefähr $1^1/_2$ Stunden der Fall zu sein pflegte. Dann wurde durch ein doppeltes Faltenfilter abfiltrirt, dieses mit heissem Benzol nachgewaschen und die benzolische Lösung abgeblasen. Der dunkel aussehende Rückstand wurde auf dem Thonteller abgedrückt und aus Ligroïn (35°—70°), in welchem der Azokörper ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Beim Erkalten schied er sich aus der weinrothen Lösung in

orange- bis rothgelben Spiessen und fächerförmigen Krystallen aus. Er schmilzt unzersetzt bei 79°—80° und entlässt seinen Stickstoff erst bei einer ca. 40° höheren Temperatur. Von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig wird er leicht aufgenommen, schwerer von Ligroïn, ganz unlöslich ist er in Wasser. Beim schnellen Erhitzen über seinen Schmelzpunkt verpufft er, ebenso bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, während concentrirte organische Säuren, wie Eisessig, ihn ohne Zersetzung lösen. Die Ausbeute ist sehr gering, da die Oxydation sich nur auf einen verhältnissmässig kleinen Theil des Perinaphtoylhydrazimethylens erstreckt. Denn nur die ersten Ligroïnauskochungen lieferten übereinstimmende Schmelzpunkte, während die darauf folgenden immer höhere Schmelzpunkte zeigten, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

1. 79°— 80°
2. 93°— 94°
3. 102°—103°
4. 101°—104°
5. 105°—106°

und die Vermuthung, dass diese Portionen der Hauptmenge nach aus unangegriffenem Ausgangsmaterial beständen, wurde bestätigt durch die schon im theoretischen Theile erwähnte, beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure auftretende Violettfärbung der höher schmelzenden Fractionen. Wenn die Krystalle der Azoverbindung nicht bald nach ihrem Ausscheiden von der Mutterlauge getrennt wurden, so begann plötzlich ein hellgelber Körper sich aus der Lösung auszuscheiden, sich in Form von Warzen an die vorhandenen Azokrystalle zu setzen und dieselben schliesslich ganz einzuhüllen. Daher wurden beide Krystallarten durch fractionirte Krystallisation von einander getrennt; doch konnten die warzenförmigen Krystalle, deren Schmelzpunkt undeutlich zwischen 94°—102° lag, nicht analysenrein erhalten werden.

Analyse:

1. 0,1410 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3849 Grm. CO_2 und 0,0455 Grm. H_2O.

2. 0,1532 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 758 Mm. Druck 19,4 Ccm. N.

Berechnet auf $C_{12}H_6N_2O$:		Gefunden:
$C_{12} = 144$	C = 74,23 %	C = 74,44 %
$H_6 = 6$	H = 3,09 „	H = 3,58 „
$N_2 = 28$	N = 14,43 „	N = 14,36 „
$O = 16$	O = 8,25 „	O = 7,62 „
M = 194	100,00	100,00

Perinaphtoyldibrommethylen, $C_{10}H_6\begin{cases}CO\\ \vdots\\ C\end{cases}\begin{matrix}Br\\ Br\end{matrix}$.

1 Grm. der Azoverbindung wurde in 75 Ccm. abs. Chloroorm gelöst und zu der gelbrothen Lösung 0,85 Grm. Brom, ebenfalls in abs. Chloroform gelöst, aus einem Tropftrichter im Verlaufe von $^1/_2$ Stunde zutropfen gelassen. Jeder zugesetzte Tropfen der Bromlösung rief zunächst das Auftreten von Stickstoffbläschen hervor, jedoch war schon einige Zeit vor Beendigung des Zusatzes der theoretischen Menge Brom keine Gasentwicklung mehr zu bemerken. Die Flüssigkeit, die zuerst etwas heller geworden war und dann eine weinrothe Färbung angenommen hatte, wurde nach 1stündigem Stehenlassen auf $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft, worauf sich über Nacht die neue Verbindung zum Theil in grossen, braungefärbten, rhombischen Krystallen ausschied. Nach kurzem Trocknen auf dem Wasserbade wurde das gepulverte Rohprodukt mit ca. 75 Ccm. Ligroïn 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, die gelbe Lösung heiss abfiltrirt und drei Stunden lang mit wenig Thierkohle gekocht. Aus der fast völlig entfärbten Lösung krystallisirten beim Erkalten derbe Prismen und rhombische Krystalle aus, die nach dem Auswaschen mit Ligroïn den Schmelzp. 160°—161° zeigten und diesen auch bei nochmaligem Umkrystallisiren unverändert beibehielten.

Analyse:

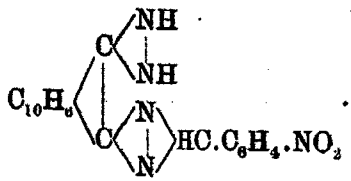
1. 0,3337 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ im Rohr erhitzt, 0,3806 Grm. AgBr.

2. 0,176 Grm. gaben, mit CuO u. Silberspirale verbrannt, 0,2886 Grm. CO_2 und 0,0320 Grm. H_2O.

Berechnet auf $C_{12}H_8Br_2O$:		Gefunden:
$C_{12} = 144$	C = 44,17 %	C = 44,71 %
$H_8 = 6$	H = 1,84 „	H = 2,01 „
$Br_2 = 160$	Br = 49,08 „	Br = 48,54 „
$O = 16$	O = 4,91 „	O = 4,74 „
M = 326	100,00	100,00.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Condensationsprodukt zwischen Perinaphtoylhydrazimethylen und m-Nitrobenzaldehyd.

[Perinaphtylenhydrazimethylen-m-Nitroisobenzalazin?]



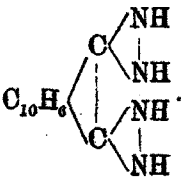
2 Grm. des durch Condensation von Perinaphtoylhydrazimethylen mit m-Nitrobenzaldehyd gewonnenen Perinaphtoyl-m-Nitroisobenzalazins wurden mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Hydrazinhydrat, d. i. 0,4 Grm., und wenig abs. Alkohol im Rohr eingeschlossen und 6 Stunden lang auf 110° erhitzt. Der Rohrinhalt zeigte nach dem Abpressen auf dem Thonteller den undeutlichen Schmelzp. 185°—192° und bestand neben drei andern Krystallformen, wovon die eine aus rothen Prismen bestand, der Hauptmenge nach aus dunkelgelben quadratischen Tafeln. Es gelang, diese durch aufeinanderfolgende Auskochungen des Krystallgemisches mit abs. Aether und Aceton zu isoliren, von denen die gelben Tafeln schwer aufgenommen wurden, während die andern Krystalle in Lösung gingen. Die auf diese Weise rein erhaltene Verbindung schmilzt bei 215°—216° unter gleichzeitiger Stickstoffentwicklung.

Analyse:

1. 0,1305 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3180 Grm. CO_2 und 0,0480 Grm. H_2O.

2. 0,1308 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 752 Mm. Druck 23 Ccm. N.

Berechnet auf $C_{19}H_{18}N_6O_2$:		Gefunden:
C_{19} = 228	C = 66,47 %	C = 66,43 %
H_{18} = 18	H = 5,79 „	H = 4,08 „
N_6 = 70	N = 20,40 „	N = 19,87 „
O_2 = 32	O = 9,34 „	O = 9,62 „
M = 343	100,00	100,00.

Perinaphtylendihydrazimethylen, 

2 Grm. des Perinaphtoylhydrazimethylens wurden mit dem gleichen Volumen abs. Alkohol und 0,6 Grm. Hydrazinhydrat im Rohr eingeschlossen und 9—12 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen war nur wenig Druck vorhanden. Der theilweise aus schönen gelbrothen Nadelaggregaten bestehende Rohrinhalt wurde zwei Mal mit Alkohol 1 Stunde lang am Rückflusskühler ausgekocht, wobei schliesslich nur ein geringer Theil ungelöst zurückblieb. Es wurde dann wie bei der Abscheidung des monosubstituirten Perinaphtoylhydrazimethylens verfahren und zu der zum Sieden erhitzten rothen alkoholischen Lösung so lange heisses Wasser zugesetzt, bis die auch schon bei der Darstellung obiger Verbindung aufgetretene, rothe Verunreinigung in amorphen Flocken sich ausgeschieden hatte und die Farbe der Lösung nach dem Abfiltriren hellgelb geworden war. Mit dem weiteren Wasserzusatz wurde fortgefahren, bis die sich bald ausscheidenden hellgelben Flocken der Dihydraziverbindung beim Kochen gerade noch in Lösung gingen; beim Erkalten schieden sich dann aus der Lösung hellgelbe verzweigte Nadeln aus, die nach dem Abfiltriren und Nachwaschen mit kaltem, verdünnten Alkohol den Schmelzp. 192° besassen. Um zu diesem Schmelzpunkt der reinen Verbindung zu gelangen, war es verschiedene Male nöthig, die bereits durch Ausfällen mit Wasser erhaltenen Krystalle wieder in Alkohol zu lösen und die Wasserfällung zu wiederholen, weil aus unbekannten Ursachen die rothe Beimengung beim ersten Male nicht oder nicht völlig mit ausgefallen war, was sich auch schon durch die leicht rothe Fär-

bung des zuerst erhaltenen Produktes documentirte. Die Dihydraziverbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol und heissem Chloroform, schwerer in Aether und heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

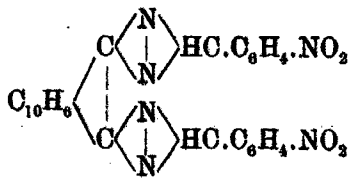
Analyse:

1. 0,1397 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3503 Grm. CO_2 und 0,0586 Grm. H_2O.

2. 0,1440 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 16° und 758 Mm. Druck 33,2 Ccm. N.

Berechnet auf $C_{12}H_{10}N_4$:		Gefunden:
$C_{12} = 144$	C = 68,57 %	C = 68,89 %
$H_{10} = 10$	H = 4,76 „	H = 4,67 „
$N_4 = 56$	N = 26,67 „	N = 26,80 „
M = 210	100,00	99,86.

Einwirkung von 2 Mol. m-Nitrobenzaldehyd auf 1 Mol. Perinaphtylendihydrazimethylen. (Perinaphtylendi-m-Nitroisobenzalazin?)



1 Grm. der Dihydraziverbindung und 1,4 Grm. m-Nitrobenzaldehyd wurden zusammen fein zerrieben und in einem Erlenmeyerkölbchen aufs Wasserbad gebracht; der schmelzende Aldehyd durchtränkt die sich dunkelroth färbende Masse, die zuerst zähflüssig ist und bald erstarrt. Die auftretenden Wassertropfen wurden mit Fliesspapier von den Gefässwandungen entfernt und der Kolben so lange ins Wasserbad eingesenkt, bis die Farbe des Reactionsgemisches sich in Hellgelb verwandelt hatte. Zur Entfernung unangegriffener Bestandtheile wurde der Kolbeninhalt 3 Mal mit abs. Alkohol ausgekocht, auf dem Wasserbade getrocknet und aus ziemlich viel Chloroform umkrystallisirt, aus welchem sich die Verbindung beim Erkalten in prächtigen, glitzernden, sechsseitigen Tafeln und Prismen vom Schmelzp. 246° abscheidet. Der Körper ist leicht löslich in heissem Nitrobenzol, aus welchem er in mikro-

krystallinen Drusen ausfällt, schwer in siedendem Chloroform, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Die Analyse bestätigte obige Zusammensetzung:

1. 0,1893 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4543 Grm. CO_2 und 0,0634 Grm. H_2O.

2. 0,0798 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 766 Mm. Druck 12,6 Ccm. N.

Berechnet auf $C_{26}H_{16}N_6O_4$:		Gefunden:
$C_{26} = 312$	C = 65,54 %	C = 65,54 %
$H_{16} = 16$	H = 3,36 „	H = 3,72 „
$N_6 = 84$	N = 17,62 „	N = 17,97 „
$O_4 = 64$	O = 13,48 „	O = 12,86 „
M = 476	100,00	100,00.

Perinaphtoylmonochlormethylen, $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{C}{}\rangle{}^{H}_{Cl}$.

Im Anschluss an die Darstellung der Bromverbindung wurde der Versuch gemacht, die Doppelstickstoffgruppe des Perinaphtoylazomethylens auch durch HCl zu ersetzen, um zu dem Körper von obiger Constitution zu gelangen, dessen Analogon

$C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{C}{}\rangle{}^{H}_{Br}$ (Schmelzp. 112°)

von Graebe und Jequier[1]) durch Einwirkung von Brom auf Acenaphtenon,

$C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle$,

dargestellt worden ist. Es wurde 1 Grm. der Azoverbindung in ca. 75 Ccm. abs. Aether gelöst und in die Lösung so lange trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis die Farbe von Gelbroth in ein schmutziges Dunkelroth übergegangen war. Der durch Abdunsten der ätherischen Lösung erhaltene missfarbige Rückstand wurde zu wiederholten Malen mit Ligroïn ausgekocht; aus der Anfangs weinrothen, beim Stehen am Licht heller werdenden Lösung fielen dann beim Verdunsten mikroskopische

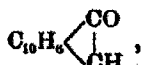
[1]) Ann. Chem. 290, 201.

farblose Spiesse aus, zusammen mit einer rothen Verunreinigung, deren Entfernung nicht gelang.

Bei einem andern Darstellungsversuche wurde die Azoverbindung in ziemlich viel Eisessig gelöst und zu dieser Lösung eine, die theoretisch erforderliche Menge HCl enthaltende Menge Eisessig zugegeben, wobei wieder Rothfärbung eintrat. Die danach in Eiswasser gegossene Lösung wurde bis zur Neutralisirung der Essigsäure mit Soda versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abgedunstet; das so erhaltene Produkt war wieder durch Beimengungen verunreinigt. Da die Krystalle beim Trocknen auf dem Wasserbade die Fähigkeit zu subsimiren zeigten, so versuchten wir die Verbindung durch Sublimation im luftverdünnten Raum rein zu erhalten, doch führte auch dieser Weg zu keinem günstigeren Resultate, da beim Erwärmen theilweise Verkohlung des Retorteninhaltes wie auch der sublimirten Substanz eintrat. Eine kleine, durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern gewonnene Menge der reinen Substanz zeigte den Schmelzp. 109°—110°.

Verhalten des Perinaphtoylhydrazimethylens beim Erhitzen für sich.

Es wurde versucht, das Perinaphtoylhydrazimethylen durch Erhitzen im luftverdünnten Raume unter Loslösung des Stickstoffs der Hydrazigruppe in die Verbindung

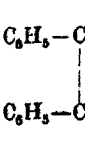
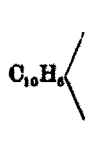


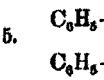
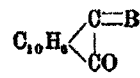
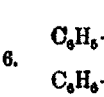
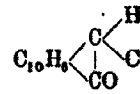
Acenaphtenon, überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde die in einer Retorte befindliche Substanz, in welche ein Thermometer hineinragte, durch eine tubulirte, luftdicht anschliessende Vorlage mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung gebracht und der Luftdruck im Apparate bis auf 34 Mm. vermindert. Beim Erhitzen schmolz die Verbindung wie unter gewöhnlichem Luftdruck bei 140°; die Temperatur wurde nicht über 160° gesteigert, trotzdem zersetzte sich die Hauptmenge unter Abscheidung von Kohle und nur ein geringer Theil sublimirte. Beim Uebertreiben mit Wasserdampf ging ein gelbgefärbtes Destillat über, aus welchem das unveränderte Ausgangsprodukt vom Schmelzp. 140° wieder ausfiel.

Versuch der Oxydation des Perinaphtylendihydrazimethylens.

$^1/_2$ Grm. der Verbindung wurde in abs. Benzol suspendirt und zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, darauf in der Wärme mit der 2 Mol. entsprechenden Menge von 1,1 Grm. Quecksilberoxyd ausgeschüttelt, ohne dass eine Einwirkung stattfand. Selbst 7stündiges Kochen am Rückflusskühler führte, abgesehen von einer Rothbraunfärbung der überstehenden Lösung, keine Veränderung herbei. Die abfiltrirte Lösung hinterliess beim Abblasen einen schmutzig braunen Rückstand, aus welchem Ligroïn fast nichts in Lösung brachte. Beim Verdunsten des hellgelben Filtrates hinterblieb ein gelbroth gefärbter Rückstand, der undeutlich zwischen 195°—200° schmolz und ohne Zweifel also unangegriffenes Perinaphtylendihydrazimethylen darstellt, welches sonst bei 192° schmilzt.

Tabellarische Uebersicht über die Schmelzpunkte der correspondirenden Hydrazinderivate des Benzils und des Acenaphtenchinons.

	Verbindung	Schmelzpunkt	Verbindung	Schmelzpunkt
1.		95°		253°
2.		151°		140°
3.		147°		192°
4.		63°		79°—80°

	Verbindung	Schmelzpunkt	Verbindung	Schmelzpunkt
5.		112°		160°—161°
6.		65°		110°?

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Untersuchungen in der Biazolreihe;

von

M. Busch.

Biazole aus Carbazinsäuren.

In einigen kürzeren Abhandlungen habe ich bereits an anderer Stelle[1]) über Untersuchungen berichtet, die, ausgehend von der Phenyldithiocarbazinsäure, zu Verbindungen der Biazolreihe führten. Das genannte, zuerst von dem Entdecker der Hydrazine dargestellte Derivat des Phenylhydrazins[2]) hatte sich dabei als ein sehr dankbares Material für synthetische Versuche erwiesen, während zugleich die neugewonnenen Verbindungen zu einer Reihe von interessanten Beobachtungen Veranlassung gaben. Im Folgenden sei im Zusammenhang über die Ergebnisse berichtet, die ich in Ergänzung und Ausdehnung der oben citirten Untersuchungen im Verein mit einigen jüngeren Fachgenossen gewonnen habe.

Die Dithiocarbazinsäuren der allgemeinen Form R.NH.NH.CSSH entstehen gleich dem ersten Repräsentanten leicht und glatt bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf pri-

[1]) Ber. 27, 2507; 28, 2635 u. 29, 2127.

[2]) Ann. Chem. 190, 114.

märe Hydrazine und zwar in Form der betreffenden Hydrazinsalze. In Freiheit gesetzt zerfallen die Säuren, wie Emil Fischer bei dem Phenylderivat beobachtete, sehr leicht in ihre Componenten, CS_2 und Hydrazin, wobei unter geeigneten Bedingungen wieder die Hydrazinsalze zurückgebildet werden. Aus den dithiocarbazinsauren Hydrazinen konnte ich unter Anwendung von alkoholischem Kali die entsprechenden Kalisalze, R.NH.NH.CSSK, gewinnen. Die letzteren lösen sich leicht n Wasser, mehr oder weniger schwer in absolutem Alkohol, mit Halogenalkyl liefern sie glatt die Säureester R.NH. NHCSSR, schön krystallisirende Verbindungen, die im Vergleich zu den Säuren ziemlich beständiger Natur sind. Von den Halogenalkylen macht eine Ausnahme das Aethylenbromid, insofern dasselbe nicht Aethylenester, sondern cyklische Verbindungen, Derivate des Diazthins, liefert, entsprechend folgender Gleichung:

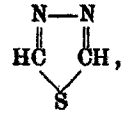
$$\begin{array}{l} RNH\,.\,NH \\ \quad\quad\quad | \\ CH_2Br\;\;CS \\ |\quad\quad | \\ CH_2\,Br\,KS \end{array} = KBr + HBr + \begin{array}{l} RN{-}{-}NH \\ \quad\quad\quad | \\ CH_2\;\;CS \\ |\quad\quad | \\ CH_2{-}S \end{array}.$$

Wie aus den nachfolgenden Mittheilungen hervorgeht, besitzen die neu gewonnenen Verbindungen, die Kalisalze wie die Ester der Dithiocarbazinsäuren, eine ausgesprochene Neigung, sich mit gewissen Atomcomplexen zu Molekülen ringförmiger Struktur zu vereinigen. Derartige Reactionen vollziehen sich nach den bisherigen Beobachtungen bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, von Phosgen, von Aldehyden und theilweise auch von Ketonen. Dabei zeigt sich — und dies ist wesentlich für das ganze Verhalten der Dithiocarbazinsäuren — dass die Salze wie die Ester stets in der tautomeren Form:

$$RNH{-}N = \begin{array}{l} C.SR' \\ | \\ SH \end{array}$$

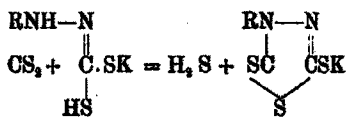
reagiren, wo R' Alkalimetall oder Alkyl bedeutet. Die Condensationsprozesse spielen sich in der Weise ab, dass die beiden Wasserstoffatome unter dem Einfluss der genannten Agentien als H_2S bezw. HCl oder H_2O herausgenommen werden und ein Kohlenstoffatom als Bindeglied zwischen N und S in das Mole-

kül eintritt. Es resultiren fünfgliedrige, heterocyklische Gebilde, die als Derivate des Thiobiazols,



zu betrachten sind.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Kalisalze der Dithiocarbazinsäuren erfolgt nicht direct, sondern erst unter dem Einfluss alkoholischen Kalis; dabei ist es nicht erforderlich, das dithiocarbazinsaure Kalium erst zu isoliren, sondern man behandelt zweckmässig die alkoholische Lösung des Hydrazins bei Siedetemperatur direct mit CS_2 unter Zusatz von alkoholischem Kali. Unter intermediärer Bildung des carbazinsauren Kalis vollzieht sich dabei folgende Reaction:

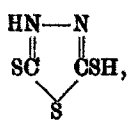


Es entstehen Merkaptoverbindungen monalkylirter Dithiobiazolone, Dithiobiazolonthiole.

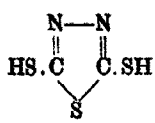
Gleich seinen Monosubstitutionsprodukten vereinigt sich auch das Hydrazin selbst unter den angegebenen Bedingungen mit Schwefelkohlenstoff unter Austritt der Elemente des Schwefelkohlenstoffs:

$$NH_2.NH_2 + 2CS_2 = C_2H_2N_2S_3 + H_2S.$$

Hier bildet sich jedoch nicht das bei analogem Reactionsverlauf zu erwartende Dithiobiazolonthiol,



vielmehr lassen die Eigenschaften des Reactionsproduktes in unzweideutiger Weise erkennen, dass in der neuen Verbindung das



Thiobiazoldithiol

vorliegt, also vermuthlich in zweiter Phase der Reaction eine Umlagerung der unsymmetrischen Form in die symmetrische stattgefunden hat.

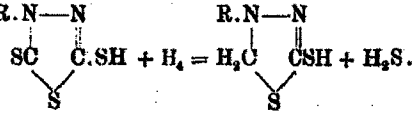
Die Dithiobiazolonderivate zeichnen sich durch eine erhebliche Beständigkeit aus; der Ring des Moleküls bleibt unter dem Einfluss von Säuren wie von Alkalien intact, erst bei dem ziemlich hoch liegenden Schmelzpunkt liess sich eine partielle Zersetzung beobachten; unter Umständen kann auch alkoholisches Kali eine Sprengung des Biazolringes bewirken. Die Gegenwart der Hydrosulfürgruppe giebt sich einerseits durch die stark saure Natur, andererseits durch den unter dem Einfluss oxydirender Agentien sehr leicht erfolgenden Uebergang in die entsprechenden Disulfide zu erkennen:

$$2R.C_2N_2S_2.SH + O = R.C_2N_2S_2.S.S.C_2N_2S_2R + H_2O.$$

Energische Oxydation führt zur Sulfosäure:

$$R.C_2N_2S_2.SH + O_3 = R.C_2N_2S_2.SO_3H.$$

Durch vorsichtige Reduction mit Natriumamalgam gelingt es, ein Schwefelatom durch Wasserstoff zu ersetzen. Die Identität der theilweise entschwefelten Verbindungen mit den später zu beschreibenden Thiobiazolinen, den Condensationsprodukten der Dithiocarbazinsäuren mit Formaldehyd, lässt über den Verlauf der Reduction keinen Zweifel:

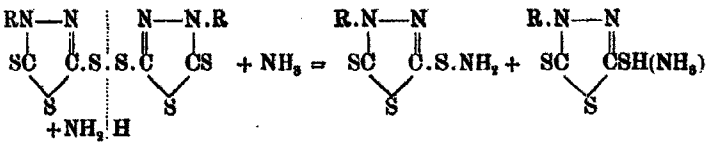


Die oben erwähnten Disulfide der Merkaptobiazolone haben längere Zeit unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen, insofern dieselben eine bei Disulfiden von Thioalkoholen bisher nicht beobachtete Reactionsfähigkeit gegenüber Ammoniak und Aminbasen besitzen. Wohl hat Debus[1]) schon vor längerer Zeit bei dem Disulfid der Aethylxanthogensäure gefunden, dass dasselbe unter dem Einfluss von Ammoniak eine Spaltung im Sinne folgender Gleichung erfährt:

$$\begin{matrix} C_2H_5O.CSS \\ C_2H_5O.CSS \end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix} C_2H_5O.CSNH_2 \\ C_2H_5O.CSSNH_4 \end{matrix} + S,$$

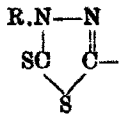
[1]) Ann. Chem. 72, 11.

eine Reaction, die nach Untersuchungen von A. Stern und mir[1]) den Disulfiden von Thiocarbonsäuren (Thiolsäuren) gemeinsam zu sein scheint, während die Disulfide der Thioalkohole wie der Thiophenole keinerlei Veränderung durch die fraglichen Basen erfahren. Die eigenthümliche Mittelstellung, welche die Merkaptodithiobiazolone zwischen Thiocarbonsäuren und Merkaptanen einnehmen, scheint es zu bedingen, dass ihren Disulfiden als ringförmigen Derivaten einer Thiocarbonsäure die in Rede stehende Reactionsfähigkeit erhalten geblieben ist. Der besonderen Natur dieser Merkaptane ist es denn auch weiterhin zuzuschreiben, dass die Spaltung durch Basen, im Princip in der gleichen Weise verlaufend wie bei den Disulfiden der Thiosäuren, hier zu andersartigen Produkten führt. Es entstehen nicht Aminodithiobiazolone — entsprechend der Bildung der Säureamide — sondern im Sinne der Gleichung:



wird unter Erhaltung des Schwefels im Molekül die Aminogruppe an diesen angelagert, daneben resultiren die Ammoniummerkaptide.

Die neuen Verbindungen sind Abkömmlinge des hypothetischen Hydrosulfamins, $NH_2.SH$; man kann sie analog den substituirten Hydroxylaminen bezeichnen als α-Biazolonhydrosulfamine, NH_2SBz. (Mit „Bz." sei der Kürze halber in den nachstehenden Ausführungen der Biazolonrest



bezeichnet.)

Wendet man an Stelle von Ammoniak primäre oder secundäre Amine der aliphatischen Reihe an, so erhält man in analoger Weise β-substituirte Biazolonhydrosulfamine, z. B.:

$$BzSSBz + 2\,C_3H_5NH_2 = BzS.NHC_3H_5 + BzSH.NH_2C_3H_5.$$

[1]) Ber. 29, 2148.

Bei tertiären Basen kann natürlich eine Spaltung in gedachtem Sinne nicht erfolgen.

Die Biazolonhydrosulfamine sind im Gegensatz zu den α-Alkylhydroxylaminen durch eine auffallende Unbeständigkeit gekennzeichnet, indem die Gruppe $NH_2.S-$ sehr leicht dem Zerfall unterliegt. Dieser Zerfall erfolgt bereits beim Kochen der alkoholischen Lösung und giebt sich durch Abscheidung des in Alkohol schwer löslichen Disulfids zu erkennen. Bei Gegenwart von Mineralsäuren geht die Zerlegung momentan in der Kälte vor sich. Die nächstliegende Vermuthung, dass bei diesem Process Hydrazin als zweites Spaltungsprodukt entsteht,

$$\begin{matrix} Bz.S.NH_2 \\ Bz.S.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} BzS \\ BzS \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix},$$

bestätigte sich nicht, vielmehr tritt der Stickstoff ausschliesslich als Ammoniak aus. Der Vorgang der Spaltung des Hydrosulfamins erweist sich demnach als ein Reductionsprocess,

$$2\,BzSNH_2 + H_2 = BzS.SBz + 2\,NH_3,$$

wobei man zu der Annahme gezwungen ist, dass der Wasserstoff dem Lösungsmittel entstammt. Darauf deutet auch der Umstand hin, dass bei Ausschluss von Alkohol, d. h. beim Erhitzen der Hydrosulfamine für sich oder in einem nicht dehydrirbaren Lösungsmittel eine Spaltung gar nicht oder in anderer Weise erfolgt.

Obwohl in der labilen Natur der vorliegenden Hydrosulfamine, welche übrigens die Hoffnung auf Verwirklichung der Synthese des Hydrosulfamins, $NH_2.SH$, einigermaassen herabstimmt, ein tiefgreifender Unterschied gegenüber den nicht geschwefelten Analoga zu Tage tritt, so kommen die Beziehungen zum Hydroxylamin doch in der Reactionsfähigkeit gegenüber Aldehyden und Ketonen zum Ausdruck. Die niederen aliphatischen Aldehyde reagiren sofort unter so lebhafter Wärmeentwicklung, dass mehr oder minder starke Verharzung eintritt; mässigt man die Reaction durch Kühlung, so erhält man ölige Produkte, aus denen sich kein einheitlicher Körper isoliren lässt; arbeitet man schliesslich in alkoholischer Lösung, so findet — sonderlich beim Erwärmen — unter dem Einfluss des Aldehyds Zerfall des Hydrosulfamins statt, der sich in der oben

erörterten Spaltung in Disulfid und Ammoniak kundgiebt. Von hochmolekularen aliphatischen Aldehyden wurde Oenanthol zu einem Versuch herangezogen; Condensation erfolgt auch hier sehr leicht, wie an der Abspaltung von Wasser beobachtet wurde, jedoch liess sich aus dem resultirenden dickflüssigen Oel kein einheitlicher Körper fassen.

Günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei aromatischen Aldehyden. Hier ist zum Einleiten der Reaction gelinde Wärmezufuhr erforderlich, alsdann vollzieht sich unter Wasseraustritt eine Vereinigung von gleichen Molekülen Aldehyd und Amin:

$$BzSNH_2 + R.CHO = Bz.S.N{=}CH.R + H_2O.$$

Man gewinnt gut krystallisirende Condensationsprodukte, die den Oximen analog gebaut sind und deshalb „Sulfime" genannt worden sind. Diese Aldosulfime sind weit beständiger als die Hydrosulfamine selbst, sie schmelzen ohne Zersetzung und lassen sich auch ohne Gefahr aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Hingegen vollzieht sich unter dem Einfluss von Salzsäure und Alkohol eine Spaltung ähnlich wie bei den Hydrosulfaminen, eine Reaction, die insofern Beachtung verdient, als durch dieselbe die Imide der aromatischen Aldehyde in Form ihrer Chlorhydrate zugänglich sind:

$$2\,BzS.N{=}CHR + 2HCl + H_2 = BzSSBz + 2\,R.CH{:}NH(HCl).$$

Die Imide der Aldehyde bilden sich auch bei der neuerdings bekannt gewordenen Gattermann'schen Synthese von Oxyaldehyden[1]) als Zwischenprodukte, Gattermann nennt sie „Aldime". Diese Basen scheinen nur in Form ihrer Salze existenzfähig zu sein, wenigstens ist es mir bisher nicht gelungen, eine derselben zu fassen; bei allen dahin zielenden Versuchen wurden vielmehr stets Hydrobenzamid bezw. die entsprechenden Derivate desselben erhalten. Die möglicher Weise intermediär entstehenden Aldimbase erfahren also stets eine Condensation im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} R.CH{:}N \\ +\ R.CH \\ +\ R.CH{:}N \end{array}\Big|\begin{array}{l} H \\ : \\ H \end{array}\Big| \begin{array}{l} R.CH \\ \\ R.CH \end{array}\Big\langle\begin{array}{l} N \\ \\ N \end{array} + NH_3.$$

[1]) Ber. 31, 1149 u. 1765.

Die Aldimchlorhydrate zerfallen bei Gegenwart von Wasser in Aldehyd und Salmiak,

$$R.CH:NH(HCl) + H_2O = R.CHO + NH_4Cl,$$

analog mit Alkohol ebenso leicht in Acetal und Salmiak,

$$R.CH:NH(HCl) + 2\,C_2H_5OH = R.CH(OC_2H_5)_2 + NH_4Cl\ ^1),$$

sie zeigen im Uebrigen eine nicht minder grosse Reactionsfähigkeit wie die Aldehyde selbst; so vereinigen sie sich begierig mit Phenylhydrazin unter Bildung der Hydrazone:

$$RCH:NH(HCl) + C_6H_5NH.NH_2 = R.CH:N.NHC_6H_5 + NH_4Cl.$$

Mit Anilin entstehen glatt die Benzylidenverbindungen:

$$R.CH:NH(HCl) + C_6H_5NH_2 = RCH:N.C_6H_5 + NH_4Cl.$$

Schliesslich wurden auch einige Ketone auf ihr Verhalten gegenüber dem Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin geprüft. Dabei fanden wir, dass die niederen aliphatischen Ketone, Aceton und Methyläthylketon, sehr lebhaft mit dem Amin in Reaction treten, während Acetophenon weit träger einwirkt. Schon der Umstand, dass bei diesen Reactionen stets Ammoniak entweicht, liess voraussehen, dass die Condensation zu Ketosulfimen nicht statt hat; der Process nimmt vielmehr einen wider Erwarten complicirten Verlauf, bezüglich dessen auf den experimentellen Theil verwiesen sei.

Der naheliegende Versuch, auch die aromatischen Amine in ihrem Verhalten gegen die Biazolondisulfide zu studiren, lehrte zunächst, dass hier die Einwirkung nicht mit der gleichen Leichtigkeit wie bei den aliphatischen Basen erfolgt, dieselbe vielmehr erst bei der Siedetemperatur des Alkohols eingeleitet wird. Die Reaction bleibt wie in der aliphatischen Reihe auf primäre und sekundäre Amine beschränkt, gestaltet sich auch zweifellos zunächst in der gleichen Weise wie dort, die Reactionsprodukte zeigen jedoch ganz anderen Charakter wie die oben beschriebenen. Durch den Eintritt eines secundären Processes erfahren nämlich die primär gebildeten Arrylhydrosulfamine[2]) eine Umlagerung in Amino-

---

[1]) Es erinnert dies Verhalten an das der Pinner'schen salzsauren Formimidoäther.

[2]) „Arryl" bedeute aromatisches Alkyl nach einem sehr zweckmässigen Vorschlage Vorländer's (dies. Journ. [2] 59, 247).

arrylsulfide, wie folgende für das Beispiel des Anilins sich ergebenden Gleichungen erläutern mögen:

I. $BzS.SBz + 2C_6H_5.NH_2 = Bz.S.NH.C_6H_5 + BzSH(NH_2.C_6H_5)$.

II. $BzSNHC_6H_5 = Bz.S.C_6H_4.NH_2$.

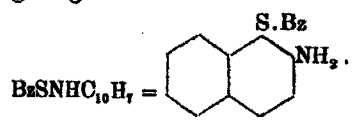
Monalphylanilin führt analog zu secundären Basen,

$BzSSBz + 2C_6H_5.NHR = Bz.S.C_6H_4.NHR + BzSH(C_6H_5NHR)$

nur mit Diphenylamin konnte der gleiche Effect nicht erzielt werden.

Die Thatsache, dass Dimethylanilin nicht mit den Disulfiden reagirt, liefert zugleich den Beweis, dass bei dem in Frage stehenden Process der Biazolonrest nicht direct in den Benzolkern einzugreifen vermag, sondern die Reaction sich wirklich in den beiden oben bezeichneten Phasen vollzieht.

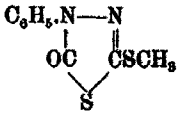
Bezüglich der Stellung der Aminogruppe zum Biazolonrest im Benzolkern liess sich auf indirectem Wege der Nachweis erbringen, dass Paraderivate $Bz.S \langle\rangle NH_2$ vorliegen, indem nämlich Aminobenzole mit besetzter Parastellung nicht reagiren — Paratoluidin lässt die Disulfide intact. Ebenso wenig konnten wir mit Paraphenylendiamin eine Einwirkung erzielen, während m- und o-Phenylendiamin die entsprechenden Diaminophenylsulfide lieferten. Wenn β-Naphtylamin trotz besetzter Parastellung sich gleich dem Anilin glatt mit den Disulfiden umsetzt, so darf man auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse über das Verhalten dieser Base auch ohne speciellen Beweis wohl annehmen, dass bei dem Uebergang der labilen Form des Naphtylhydrosulfamins in die stabile des Aminonaphtylsulfids der Biazolonrest in die der Aminogruppe benachbarten α-Stellung eingreift:



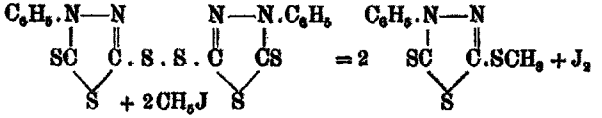
$BzSNHC_{10}H_7 =$

Gleich den Aminen vermag auch Jodmethyl das Phenyldithiobiazolondisulfid in seine beiden Hälften zu zerlegen. Es resultiren zwei verschiedene Verbindungen, eine schwer lösliche, jodhaltige in geringer Menge und als Hauptprodukt eine leicht lösliche, jodfreie; erstere erwies sich als ein Jodadditionsprodukt der letzteren, insofern sie leicht ihr Jod abgiebt und dabei in letztere übergeht. In dem zunächst ölig

ausfallenden, niedrig schmelzenden Reactionsprodukt wurde auf Grund der Analyse wie der Eigenschaften das Phenylthiobiazolonthiomethan

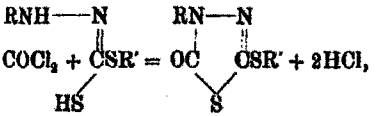


erkannt, eine Verbindung, die nach der unten anzuführenden Synthese direct aus Phosgen und Phenyldithiocarbazinsäuremethyläther darstellbar. Dieses Biazolonderivat kann ohne Zweifel bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Disulfid nur dadurch entstehen, dass in der ersten Phase der Reaction das Disulfid in 2 Mol. Dithiobiazolonthiomethan zerlegt,

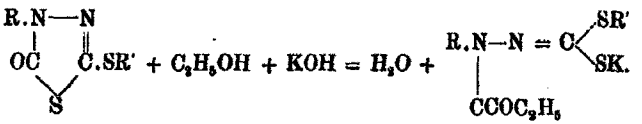


und weiterhin unter der oxydirenden Wirkung des frei gewordenen Jods ein Atom Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wird.

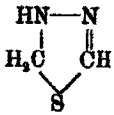
In ähnlicher Weise wie Schwefelkohlenstoff reagirt auch Phosgen mit den Dithiocarbazinsäuren wie mit deren Estern,



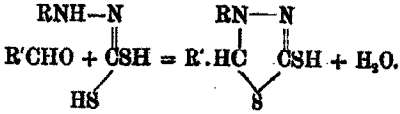
wo R' Wasserstoff oder Alphyl bedeute. Man gelangt zu Thiobiazolonthiolen bezw. deren Aethern, die sich in ihrem Verhalten nicht wesentlich von den Dithiobiazolonderivaten unterscheiden. Alkoholisches Kali vermag eine Sprengung des Thiobiazolon-Ringes im Sinne folgender Gleichung einzuleiten:



Es ist bereits oben darauf hingewiesen worden, dass die Dithiobiazolone durch geeignete Reduction in Thiobiazoline übergeführt werden können. Abkömmlinge des zweifach hydrirten Thiobiazols,

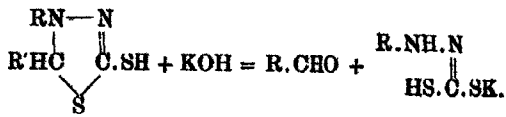


lassen sich ferner auf directem Wege durch Condensation der Dithiocarbazinsäuren mit Aldehyden aufbauen. Der Process ist in folgender Weise zu formuliren:



Diese Synthese ist mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden durchzuführen und kann sowohl auf die Kalisalze wie die Ester der Dithiocarbazinsäuren Anwendung finden, im letzteren Falle resultiren natürlich Aether der Thiobiazolinthiole. Diese Thiobiazolinthiole lassen sich durch eine einfache Reaction von den Biazolonthiolen unterscheiden; während erstere mit Eisenchlorid direct orangefarbene Niederschläge (Disulfidbildung) geben, tritt bei letzteren zunächst vorübergehend Schwarzfärbung ein, die bald in Hellgelb umschlägt. Ferner besitzen die Biazolinthiole geringere Acidität; sie werden im Gegensatz zu den Biazolonthiolen aus ihren Alkalisalzen durch Essigsäure in Freiheit gesetzt.

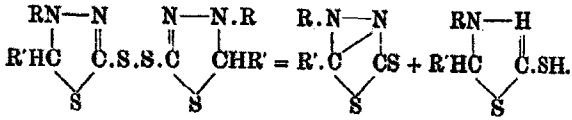
Der Thiobiazolinring zeigt eine geringere Widerstandsfähigkeit wie jener der Biazolone; unter dem Einfluss von Aetzkali vollzieht sich bei geringem Erwärmen die Sprengung des Ringes, wobei das Molekül in seine Componenten, Aldehyd und Carbazinsäure, zerfällt:



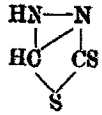
Mineralsäuren lassen das Biazolin intact. Das Vorhandensein von Sulfhydrylwasserstoff kommt in den neuen Verbindungen durch dieselben Merkmale, wie bei den Mercaptothiobiazolonen zum Ausdruck, jedoch tritt, wie bemerkt, die saure Natur nicht in dem Maasse wie bei den letzteren zu Tage.

Eine merkwürdige Umwandlung erfahren die Thiobiazolindisulfide, indem bei der Schmelztemperatur, bei län-

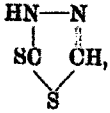
gerem Stehen oder Erwärmen gewisser Lösungen eine Spaltung des Doppelmoleküls eintritt, die in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



Neben den ursprünglichen Mercaptanen entstehen Biazolderivate, die sich von dem Ringsystem

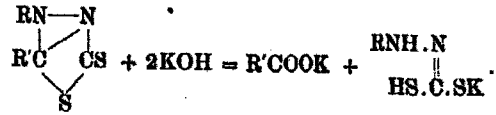


ableiten, dem ich, als einem Isomeren des Dithiobiazolons,

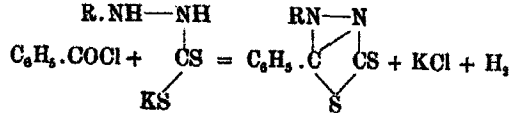


den Namen Isodithiobiazolon beigelegt habe.

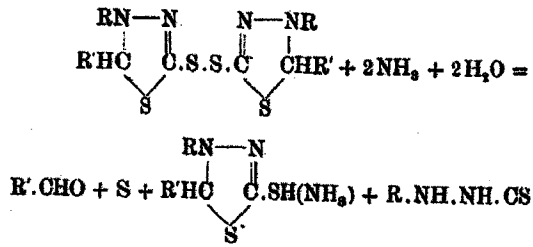
Gleich den Thiobiazolinen erleiden die Isodithiobiazolone durch Aetzalkali eine hydrolytische Spaltung, deren Verlauf zugleich eine Bestätigung für die Richtigkeit der angeführten Constitution in sich schliesst:



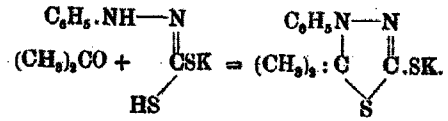
Andererseits lassen sich solche Isoverbindungen auch direct aus den Dithiocarbazinsäuren und gewissen Säurechloriden aufbauen; so erhielt ich u. A. bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf phenyldithiocarbazinsaures Kali einen Körper, der sich identisch erwies mit dem bei der Spaltung des Diphenylthiobiazolindisulfids resultirenden Diphenylisodithiobiazolon. Die Wirkung des Benzoylchlorids ist demnach in folgender Weise zu interpretiren:



Das Studium der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die Thiobiazolindisulfide führte zu einem anderen Resultat wie bei den Disulfiden der Dithiobiazolone. In Folge der geringen Beständigkeit des Biazolinringes findet hier nämlich gleichzeitig mit der Spaltung des Disulfids Sprengung eines Ringes statt, ein Vorgang, der nach dem experimentellen Befund, z. B. für die Einwirkung von NH_3, durch folgende Gleichung formulirt werden muss:



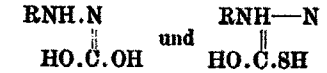
Bei der Leichtigkeit, mit der die Aldehyde mit den Dithiocarbazinsäuren reagiren, war anzunehmen, dass die Ketone dieselben Condensationen eingehen würden. Thatsächlich trifft dies für die niederen Glieder der aliphatischen Reihe zu, wenn auch die Reaction sehr viel träger verläuft, dagegen war mit Acetophenon bereits ein positives Resultat nicht mehr zu erzielen. Aceton und phenyldithiocarbazinsaures Kali vereinigten sich zum Phenyldimethylthiobiazolinthiol:



Methyläthylketon lieferte das entsprechende Methyläthylderivat.

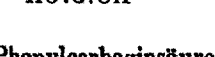
Die Ester der Dithiocarbazinsäuren lassen sich in Folge ihrer geringeren Reactionsfähigkeit, die auch in ihrem Verhalten gegenüber den Aldehyden bereits zum Ausdruck kommt, nicht mit den genannten Ketonen condensiren. — Die letztgenannten Condensationsprodukte unterscheiden sich von den früher beschriebenen Thiobiazolinen durch eine auffallende Unbeständigkeit, der zu Folge die gelindesten Eingriffe einen Zerfall des Moleküls in seine Componenten im Gefolge haben.

Schliesslich sind wir noch der Frage näher getreten, ob auch die Carbazinsäuren, RNH.NH.COOH, und Thiocarbazinsäuren, RNH.NH.COSH, analog den Dithiosäuren in den tautomeren Formen



zu reagiren vermögen und so zu Biazolsynthesen heranzuziehen sind. Die Versuche wurden mit den am leichtesten zugänglichen Phenylderivaten unternommen, und zwar konnten sie, da es auch hier gelang, die Kaliumsalze der beiden Säuren zu gewinnen, unter ähnlichen Bedingungen wie bei dem phenyldithiocarbazinsauren Kalium in Angriff genommen worden.

Was zunächst das phenylcarbazinsaure Kalium, $C_6H_5NH.NHCOOK$, anbetrifft, so zeigt sich bei demselben in keiner Weise die Neigung, Condensationen der gedachten Art einzugehen. Mag nun auch die geringere Beständigkeit des phenylcarbazinsauren Kaliums in Lösung eine gewisse Schuld an den Misserfolgen treffen, so scheinen mir letztere in Anbetracht der Thatsache, dass die Phenyldithiocarbazinsäure so ausserordentlich leicht in Reaction tritt, doch darauf hinzudeuten, dass bei der nicht geschwefelten Säure die Bedingungen zur Bildung des Biazolringes sehr viel ungünstiger liegen, d. h. die Säure unter den gegebenen Verhältnissen eben nicht in der tautomeren Form



besteht.

Da die Ester der Phenylcarbazinsäure eine erheblich grössere Beständigkeit besitzen wie die Salze, so wurden weitere Versuche auf diese übertragen. Unsere Bemühungen, diese Ester aus dem Kaliumsalz mittelst Jodalkyl zu gewinnen, führten nicht zum Ziel, wir haben deshalb wieder auf das von G. Heller[1]) angegebene Darstellungsverfahren aus Chlorkohlensäureester und Phenylhydrazin zurückgegriffen.

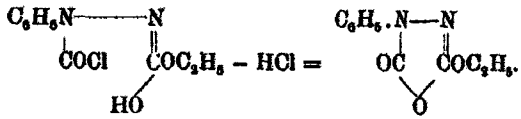
Lässt man den Phenylcarbazinsäureäthylester mit Phosgen in Wechselwirkung treten, so wird Salzsäure frei, die Reaction

[1]) Ann. Chem. 263, 278.

geht jedoch nicht bis zur Bildung des Biazolringes, sondern bleibt auf halbem Wege stehen:

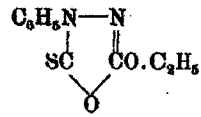
$$C_6H_5.NH.NHCOOC_2H_5 + COCl_2 = C_6H_5.N(COCl).NH.COOC_2H_5 + HCl,$$

man erhält das Chlorid des Phenylhydrazin-$\alpha\beta$-dicarbonsäuremonoäthylesters.[1]) Dem entstandenen Säurechlorid kann jedoch leicht 1 Mol. HCl entzogen und so der Ringschluss verwirklicht werden:



Bezüglich des so gewonnenen Aethoxyphenylbiazolons sei darauf hingewiesen, dass die im übrigen gut krystallisirende Substanz bei hoher Temperatur unzersetzt siedet, in dieser Weise also hier das feste Gefüge des Biazolonringes besonders zum Ausdruck kommt.

Wie vorauszusehen, zeigt Thiophosgen gegenüber dem Carbazinsäureester ein ganz analoges Verhalten wie Phosgen — es wurde auf dem angegebenem Wege das Aethoxyphenyl-ψ-thiobiazolon,

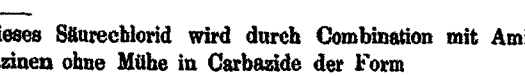


gewonnen — hingegen konnte eine Condensation des Esters mit Aldehyden und Ketonen nicht erreicht werden.

Die Untersuchung der Phenylthiocarbazinsäure führte zu ähnlichen Beobachtungen wie die der nicht geschwefelten Säure, insofern weder mit Phosgen noch mit Aldehyden Biazolbildung eintrat, jedoch lassen sich aus dem thiocarbazinsauren Kali mit

---

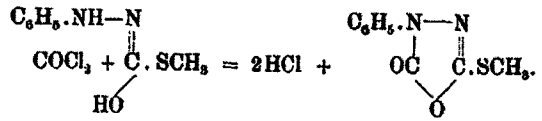
[1]) Dieses Säurechlorid wird durch Combination mit Aminen wie mit Hydrazinen ohne Mühe in Carbazide der Form



übergeführt, mit Hülfe deren sich Synthesen von Triazolen und Tetrazinen verwirklichen lassen. Ueber diese Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn C. Heinrichs ausgeführt habe, soll demnächst berichtet werden.

Hülfe von Halogenalkyl in guter Ausbeute die Ester der Säure gewinnen. Lässt schon die — gegenüber dem carbazinsauren Kalium — grössere Reactionsfähigkeit darauf schliessen, dass in dem hitocarbazinsauren Kalium das Metallatom am Schwefel sich befindet, der Säure also die Constitution einer Hydrazinthiolsäure, $C_6H_5NH.NHCOSH$ (nicht $C_6H_5.NH.NHCSOH$), zukommt, so fällt jeder Zweifel fort nach der Beobachtung, dass die Säure sich durch Oxydation in ein Disulfid überführen lässt. Uebrigens geht auch bereits aus G. Heller's[1]) Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit die Richtigkeit der angegebenen Formel hervor.

Dass die Thiocarbazinsäureester mit Aldehyden und Ketonen nicht in Reaction treten, braucht nach den beim Kaliumsalz dieser Säure gemachten Erfahrungen kaum noch hervorgehoben zu werden; die Einwirkung von Phosgen auf den Methylester führte direct zum Phenylbiazolonthiomethan,



Es wurde also in diesem Falle kein Säurechlorid als Zwischenprodukt erhalten, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass die Operation im Rohr bei 100° vorgenommen werden musste.

---

1. Ueber Thiobiazoldithiol;

von

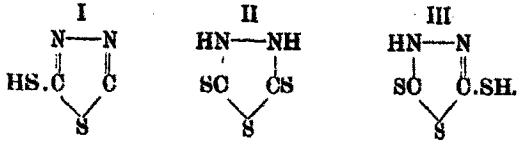
E. Ziegele.

Curtius und Heidenreich[2]) haben gezeigt, dass Hydrazin sich analog seinen Monoalkylderivaten mit Schwefelkohlenstoff zu dithiocarbazinsaurem Salz, $NH_2.NH.CSSH(N_2H_4)$, vereinigt. Bringt man indessen die Base mit CS_2 in alkoholischem Kali bei Siedetemperatur zur Einwirkung, so vollzieht sich die Reaction in der Weise, dass 1 Mol. Base sich mit

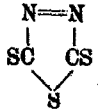
[1]) Ann. Chem. **263**, 269.

[2]) Ber. 27, 58.

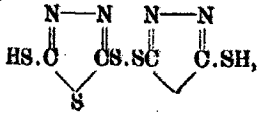
2 Mol. CS_2 unter Austritt von Schwefelwasserstoff verbindet; es resultirt eine beständige, stark saure Verbindung, für deren Constitution folgende 3 Formeln in Betracht gezogen werden können:



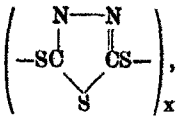
Das ganze Verhalten der Säure spricht unzweideutig zu Gunsten der ersten Formel: 1. Imidwasserstoff gemäss Formel II und III ist nicht nachzuweisen; salpetrige Säure liefert kein Nitrosamin, sondern ein Oxydationsprodukt, das alle charakteristischen Merkmale eines Disulfids an sich trägt. 2. Wäre ferner Formel II richtig, so sollte man bei der Oxydation die Bildung einer Azoverbindung der Form



erwarten. Es können jedoch je nach Wahl des oxydirenden Agens ein oder beide Wasserstoffatome entfernt werden; dabei entsteht, wie den nachfolgenden Daten zu entnehmen, im ersten Falle das Disulfid,



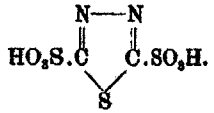
im zweiten Falle ein Polysulfid,



über dessen Molekulargrösse wegen der Unlöslichkeit der Substanz kein Aufschluss erlangt werden konnte. Die Reactionen der Verbindung lassen jedoch keinen Zweifel, dass eine disulfidartige Verbindung vorliegt.

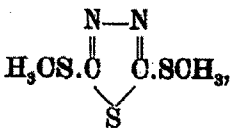
Ein einwandsfreier Beweis für die Gegenwart zweier Hydrosulfürgruppen in dem Molekül ist schliesslich noch dadurch erbracht, dass bei energischer Oxydation das Biazolderivat in

eine Disulfonsäure übergeführt wurde, der zweifellos folgende Constitution zukommen muss:



Die Darstellung des Thiobiazoldithiols ist bereits a. a. O.[1]) angegeben worden; den dort beschriebenen Derivaten habe ich noch den

Dimethyläther,



hinzugefügt. Zu der mit einer entsprechenden Menge Aetzkali versetzten alkoholischen Lösung des Mercaptans wird die für 2 Mol. berechnete Menge Jodmethyl gegeben. Die Reaction vollzieht sich sehr leicht und glatt. Auf Zusatz von Wasser fällt aus der gut gekühlten Flüssigkeit der Aether in feinen Nadeln, die in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich sind. Aus Benzol umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in langen, glänzenden Nadeln, die bei 136° schmelzen.

Analyse:

0,0846 Grm. Substanz lieferten 11,6 Ccm. N bei 15° und 746 Mm. B.

	Berechnet für $C_4H_6N_2S_3$:	Gefunden:
N	15,73 %	15,75 %.

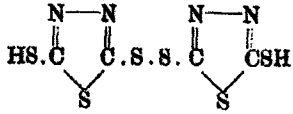
Verhalten des Thiobiazoldithiols gegen Oxydationsmittel:

a) gegen Jod. Giebt man zu der alkoholischen Lösung des Disulfhydrats alkoholische Jodlösung bis die Färbung nicht mehr verschwindet, versetzt alsdann die Flüssigkeit vorsichtig mit Wasser, so fällt das Oxydationsprodukt in gelben Nadeln aus; dieselben werden von siedendem Aethyl- und Methylalkohol, sowie Essigäther leicht aufgenommen. Am schönsten krystallisirt der Körper aus Methylalkohol bei Zusatz von

[1]) Ber. 27, 2518.

etwas Wasser und einigen Tropfen Salzsäure und zwar in citronengelben, glänzenden Krystallen, die unter dem Mikroskop als dicke Tafeln erscheinen und bei 175° glatt schmelzen.

Der Analyse gemäss sind 2 Mol. des Biazols zu Disulfid



zusammengetreten; dasselbe ist noch zur Salzbildung befähigt, wodurch die Gegenwart der beiden SH-Gruppen zum Ausdruck kommt.

Analyse:

0,2609 Grm. Subst. gaben 0,1561 Grm. CO_2 und 0,0258 Grm. H_2O.

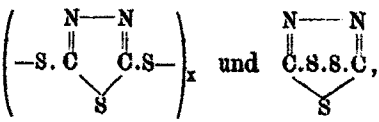
	Berechnet für $C_4H_2N_4S_6$:	Gefunden:
H	16,10 %	16,31 %
C	0,67 „	1,09 „.

b) gegen Eisenchlorid. Die alkoholische Lösung des Mercaptans wurde so lange mit Eisenchloridlösung versetzt, bis die durch Bildung des Eisensalzes entstehende Schwarzfärbung nicht mehr auftrat; dabei hatte sich ein hellgelbes Produkt abgeschieden, das sich als ein Gemenge zweier Körper erwies. Beim Auskochen mit Alkohol ging ein Theil in Lösung, während ein amorpher, heller gefärbter Theil zurückblieb. Aus dem eingeengten alkoholischen Extract erhielt ich auf Zusatz von etwas Wasser und Salzsäure feine gelbe Nädelchen, die bei 175° schmolzen und identisch sind mit dem oben beschriebenen Disulfid. Der amorphe Rückstand ist unlöslich in jedem indifferenten Lösungsmittel. Zur Erzielung möglichster Reinheit wurde er so lange mit Alkohol ausgekocht, bis das Filtrat farblos war uud beim Verdunsten keinen Rückstand hinterliess. Das in dieser Weise gewonnene weisse Pulver schmolz nach dem Trocknen bei 207° zu einem gelben Oel.

Von alkoholischem Kali wie von alkoholischem Ammoniak wird der Körper leicht aufgenommen. Aus der ätzalkalischen Lösung fällt auf Säurezusatz das Thiobiazoldithiol wieder aus. Diese Reduction hat sich jedenfalls nach der Schiller-Otto'schen Reaction vollzogen.[1])

[1]) Ber. 9, 1637.

Der Analyse zu Folge enthält das Oxydationsprodukt keinen Wasserstoff mehr; von den somit in Betracht kommenden Formeln:



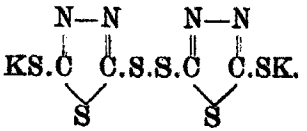
möchte ich in Anbetracht der physikalischen Eigenschaften des Körpers und des chemischen Verhaltens der ersteren den Vorzug geben.

Analyse:

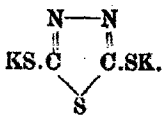
0,1323 Grm. Subst. gaben 0,0808 Grm. CO_2 und 0,006 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_2N_2S_2$:	Gefunden:
H	—	0,50 %
C	16,22 %	16,62 „ .

Kaliumsalz des Disulfids,



Fügt man zu der alkoholischen Lösung des Disulfids alkoholisches Kali bei gewöhnlicher Temperatur, so entfärbt sich die Flüssigkeit und man erhält das Kaliumsalz des Dimercaptans,



Vollzieht dieser Reductionsprocess sich nach der von Schiller und Otto, a. a. O., angegebenen Gleichung:

$$2(KS)_2C_4N_4S_4 + 4KOH = 3C_2N_2S.(SK)_2 + KS.C_2N_2S.SO_2K + 2H_2O,$$

so sollte nebenher ein Sulfinsäure entstehen, die aber ebenso wenig wie bei der Reduction des Polysulfids isolirt werden konnte.

Giebt man hingegen zur absoluten alkoholischen Lösung des Disulfids unter guter Eiskühlung die für 2 Mol. berechnete Menge Aetzkali, gelöst in wenig absolutem Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb und auf Zusatz von Aether

fallen citronengelbe Nadeln aus, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Das Salz ist an der Luft beständig und schmilzt bei 205° unter Blasenwerfen.

Analyse:

0,1941 Grm. Substanz gaben 0,0911 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_4N_4S_6K_2$:	Gefunden:
K	20,85 %	21,04 %.

Dibenzyläther des Disulfids,

Derselbe wird gewonnen, indem man das vorgenannte Kaliumsalz in alkoholischer Lösung mit der entsprechenden Menge Benzylchlorid kurze Zeit erwärmt, wobei sich der Eintritt der Reaction bald an der Abscheidung von Chlorkalium zu erkennen giebt. Nach dem Erkalten scheidet man das Sulfid durch Wasser ab. Man erhält weisse, verfilzte Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 109° schmelzen.

Analyse:

0,0812 Grm. Substanz gaben 8,2 Ccm. N bei 15° und 738 Mm. B.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4S_6$:	Gefunden:
N	11,71 %	11,48 %.

Thiobiazoldisulfonsaures Kalium,

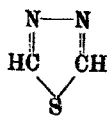
Diese Säure entsteht aus dem K-Mercaptid durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat. Als bei den ersten Versuchen in der Wärme gearbeitet wurde, war eine vollständige Oxydation unter Sprengung des Ringes eingetreten, als Reactionsprodukte erhielt ich kohlensaures und schwefelsaures Kali; zu demselben Resultat führte die Einwirkung von Natriumsuperoxyd. Nimmt man dagegen die Operation in der Weise

vor, dass die wässrige Lösung von Kaliumpermanganat (4 Mol.) nach und nach unter beständiger Kühlung zur Lösung des Kaliummercaptids gegeben wird, so geht die Oxydation nur bis zur Sulfonsäure. Zur Isolirung der letzteren wird die vom Braunstein abfiltrirte Reactionsflüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrmaliger fractionirter Krystallisation aus Wasser unterworfen, wobei man das biazoldisulfonsaure Kalium schliesslich in schönen, glasglänzenden Säulen erhält. Das Salz löst sich leicht in Wasser, es ist unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung liefert mit Chlorbaryum das Baryumsalz als weissen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

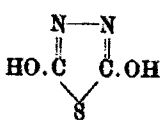
0,223 Grm. Substanz gaben 0,1185 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_2N_2(SO_3K)_2$:	Gefunden:
K	24,22 %	23,82 %.

Alle Versuche, aus der Sulfonsäure durch Abspaltung der Sulfogruppen zum Thiobiazol



oder Dioxythiobiazol

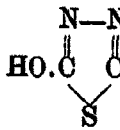


zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Ziel; in Betreff der Einzelheiten dieser Versuche sei auf die Inaug.-Dissertation des Verf.[1]) verwiesen. Hier sei nur das Resultat der Spaltung mit Salzsäure noch angeführt.

Das Kaliumsalz wurde mit der 5fachen Menge concentrirter Salzsäure unter Rückfluss $^1/_2$ Stunde lang gekocht, wobei das Salz in Lösung geht, während sich zugleich SO_2 entwickelt. Beim Erkalten schieden sich farblose Krystalle ab, die sich leicht in Wasser lösten und daraus in prächtigen, glasglänzenden Säulen zurückgewonnen wurden. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zerknistert die Substanz unter Zurücklassung von Kaliumcarbonat und -sulfat. Der Analyse zufolge ist eine Sulfogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht worden, und zwar repräsentirt der vorliegende Körper das

[1]) Erlangen 1896.

Kaliumsalz der Oxythiobiazolsulfonsäure,



Die Acidität dieser Verbindung ist also immer noch in solchem Maasse vorhanden, dass Salzsäure die Sulfonsäure nicht in Freiheit zu setzen vermag.

I. 0,0888 Grm. Substanz gaben 0,0851 Grm. K_2SO_4.
II. 0,1842 Grm. Substanz gaben 21,4 Ccm. N bei 22° u. 732 Mm. B.

Berechnet für $C_2N_2S\begin{matrix}OH\\SO_3K\end{matrix}$:		Gefunden:
K	17,72 %	17,68 %
N	12,72 „	12,66 „.

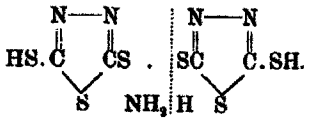
Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer und giebt mit $BaCl_2$ keine Fällung; mit Silbernitrat entsteht erst beim Erwärmen ein weisser, käsiger Niederschlag, der durch Salpetersäure gelöst wird.

Beim Erhitzen der Disulfonsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 200° wurden als Spaltungsprodukte nachgewiesen: S, SO_2 und Hydrazinsulfat; beim Erhitzen mit Wasser auf 200° entstanden: H_2S, CO_2, S und K_2SO_4.

Meine Bemühungen, aus dem thiobiazoldisulfonsauren Kalium die Säure in Freiheit zu setzen, hatten nicht den gewünschten Erfolg.

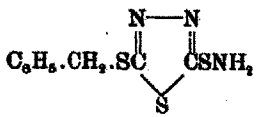
Einwirkung von Ammoniak auf das Disulfid des Thiobiazoldithiols und auf dessen Benzyläther.

Fügt man zu dem in absolutem Alkohol fein suspendirten Disulfid oder Polysulfid alkoholisches Ammoniak, so erfolgt unter geringer Selbsterwärmung Lösung. Zusatz von Wasser ruft keine Fällung oder Trübung hervor. Eine ätherische Ausschüttelung ergab beim Verdunsten einen sehr geringen, aus feinen Nadeln bestehenden Rückstand, der zu einer Untersuchung nicht hinreichte. Durch Salzsäure wird aus der ammoniakalischen Lösung reines Dithiol ausgefällt. Unter dem Einfluss des Ammoniaks wird das Disulfid wahrscheinlich gespalten im Sinne der Gleichung:



Beide Spaltungsprodukte sind als Ammoniummercaptide in Lösung, weshalb auch das Hydrosulfamin ebensowenig durch Wasser ausgefällt, wie mit Aether extrahirt werden kann.

Es wurde deshalb versucht, aus dem Dibenzyläther des Disulfids das betreffende Spaltungsprodukt zu gewinnen, da hier die Aussicht bez. der Isolirung des Hydrosulfaminderivats insofern eine bessere war, als die zu erwartende Verbindung

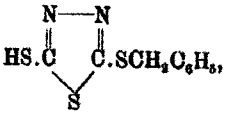


nicht mehr zur Salzbildung mit NH_3 befähigt sein konnte.

Der fragliche Dibenzyläther löst sich erst bei gelindem Erwärmen langsam in alkoholischem Ammoniak. Die erkaltete, klare Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser. Der ätherische Extract hinterliess jedoch nur wenig z. Th. verharzter Nadeln, die sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch ihr Aussehen und ihren Schmelzp. 109° als Ausgangsmaterial erwiesen. Möglicherweise ist bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung, bezw. bei dem — allerdings mit Vorsicht bewerkstelligten — Umkrystallisiren das eventuell entstandene Hydrosulfamin unter Ammoniakabgabe in das Disulfid zurückverwandelt worden, wenigstens deutet die weitere Untersuchung der Reactionsflüssigkeit darauf hin, dass das Amin wohl vorübergehend entstanden sein muss, da das in solchem Falle nebenher entstehende Thiol in der Reactionsflüssigkeit vorgefunden wurde.

Beim Eindampfen der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit schieden sich breite, farblose Nadeln saurer Natur ab. Sie werden von Natronlauge, Ammoniak, auch von Sodalösung leicht aufgenommen, sie sind ferner ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol und wurden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollkommen rein erhalten. Schmelzp. 131°.

Der neue Körper stellt den Monobenzyläther des Thiobiazoldithiols dar,



was sich, abgesehen von der Analyse, daraus ergiebt, dass durch Oxydation mit Jod glatt der Dibenzyläther des Disulfids regenerirt wird. Die Verbindung ist zweifellos in der Reactionsflüssigkeit als Ammoniummercaptid gelöst gewesen und dann in Folge der beim Eindampfen eintretenden Dissociation des Salzes abgeschieden worden.

0,1337 Grm. Subst. lieferten 13,5 Ccm. N bei 15° und 744 Mm. B.

	Berechnet für $C_9H_8N_2S_3$:	Gefunden:
N	11,66	11,57 %.

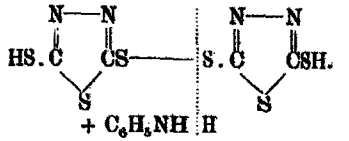
Einwirkung von Anilin auf die Thiobiazoldisulfide.

Das Polysulfid löst sich in Anilin leicht beim Erwärmen; diese Lösung wird von Alkohol leicht aufgenommen, auf Zusatz von Wasser erfolgt keine Fällung. Entfernt man das überschüssige Anilin mittelst Wasserdampf, so hinterbleibt ein braunes Harz neben feinen gelben Nädelchen. Letztere werden von Sodalösung leicht aufgenommen, während das Harz ungelöst zurückbleibt. Salzsäure fällt aus der Sodalösung weisse, bald gelb werdende Nädelchen, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzp. 168° besassen, also identisch mit Thiobiazoldithiol sind.

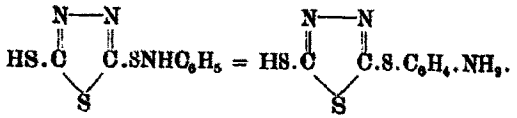
Das braune, harzige Produkt wird behufs Reinigung mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei der grössere Theil in Lösung geht, von dem schmierigen Rückstand wird alsdann abfiltrirt. Wird diese alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert, so scheiden sich farblose, bald gelblich werdende mikroskopische Nädelchen aus, die sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in Chloroform und Benzol lösen. Die Substanz wird am besten aus 50procent. Alkohol umkrystallisirt und dann in Nadeln gewonnen, die bei 187° schmelzen. Bei der in gleicher Weise vorgenommenen Behandlung des Disulfids des Thiobiazoldithiols mit Anilin resultirten die gleichen Produkte wie beim Polysulfid. Die

neue Verbindung vom Schmelzp. 187° zeigt sauren wie basischen Charakter, sie bildet mit starken Basen wie mit Mineralsäuren Salze. Beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischem Kali tritt Isonitril-Geruch auf, salpetrige Säure liefert eine Diazoverbindung, es muss demnach eine primäre Aminogruppe im Molekül vorhanden sein. Dieser Befund lässt keinen Zweifel, dass die durch das Anilin eingeleitete Reaction in derselben Weise wie bei den Alkyldithiobiazolondisulfiden, d. h. in folgenden beiden Phasen sich vollzogen hat.

I.



II.



Die neue Verbindung kann man darnach bezeichnen als Mercaptothiobiazolaminophenylsulfid (oder nach der neueren Nomenclatur: Aminobenzol-thio-thiobiazolthiol).

0,2511 Grm. Subst. gaben 0,0697 Grm. H_2O und 0,8694 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_8H_7N_3S_3$:	Gefunden:
H	2,90	3,08 %
C	39,83	40,11 „ .

Versetzt man die absolut alkoholische Lösung des neuen Sulfids mit alkoholischer Salzsäure, so wird auf Zugabe von Aether das

Hydrochlorat, $C_8H_7N_3S_3.HCl$,

in farblosen Nadeln gefällt. Dieselben lösen sich schwer in absolutem Alkohol, leichter in gewöhnlichem; beim Erwärmen mit Wasser dissociirt das Salz. Schmelzp. 206°.

0,1341 Grm. Substanz gaben 0,0675 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_8H_7N_3S_3.HCl$:	Gefunden:
Cl	12,80	12,45 %.

Das Silbersalz des Mercaptans wird aus der alkoholischen Lösung durch Silbernitrat als hellgelber Niederschlag gefällt, der nach dem Auswaschen und Trocknen den erwarteten Silbergehalt besass.

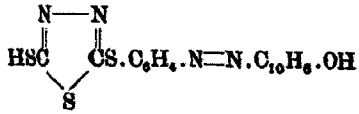
0,0703 Grm. Substanz gaben 0,0214 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_9H_6N_2S_2Ag$:	Gefunden:
Ag	31,03	30,44 %.

Einwirkung von salpetriger Säure.

Die mit Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung der Base wird unter Eiskühlung mit der entsprechenden Menge Nitritlösung versetzt. Es fällt dabei das Diazochlorid sofort als ein Brei von schwefelgelben, mikroskopischen Nadeln aus. Diese Diazoverbindung ist auffallend beständiger Natur, sie schmilzt erst bei 133° unter Aufschäumen.

Fügt man zu dem in Wasser fein suspendirten Diazochlorid eine alkalische Lösung von β-Naphtol, so bekommt man eine dunkelrothe Lösung, aus der auf Zusatz von Essigsäure die Azoverbindung



in Form eines schön zinnoberrothen Niederschlags abgeschieden wird. Das Produkt löst sich leicht in heissem Chloroform, schwer in Benzol, kaum in Aether und Alkohol; aus Chloroform-Alkohol krystallisirt es in kugligen Aggregaten, die bei 222° schmelzen. Der Farbstoff färbt Seide mit einem sehr schönen, gelbstichigen Roth.

0,0514 Grm. Subst. gaben 6,4 Ccm. N bei 17° und 747 Mm. B.

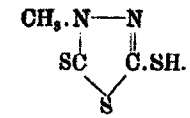
	Berechnet für $C_{19}H_{12}N_4OS_2$:	Gefunden:
N	14,14	14,19 %.

---

2. Ueber Methyldithiobiazolonthiol;

von

E. Ziegele.



Zur Darstellung dieses Biazolons ging ich vom Methylhydrazinsulfat aus. 10 Grm. des Salzes wurden in verdünntem

Alkohol gelöst, 12 Grm. Schwefelkohlenstoff (stark 2 Mol.) hinzugefügt, das Gefäss mit Rückflusskühler verbunden und alsdann allmählich 8,5 Grm. Aetzkali, gelöst in 50 Ccm. Alkohol, durch den Kühler eingetragen. Der Zusatz des Alkalis bewirkt jedesmal starkes Aufkochen der Flüssigkeit unter Entweichen von Schwefelwasserstoff. Zur Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit noch einige Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Abfiltriren des abgeschiedenen Kaliumsulfats der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure wird alsdann das Mercaptan in Form feiner, farbloser Nadeln gefällt die, um sie möglichst vor Oxydation durch den Luftsauerstoff zu schützen, schnell abgesaugt, getrocknet und in absolutem Aether aufgenommen werden. Während des Abdestillirens des Lösungsmittels krystallisirt dann das Methyldithiobiazolonthiol in gelblichen, derben Krusten aus; dieselben erwiesen sich als vollkommen rein, sie schmelzen bei 69° zu einem gelben Oel.

I. 0,1647 Grm. Subst. gaben 24,8 Ccm. N bei 14° und 744 Mm. B.
II. 0,3181 Grm. Substanz gaben 1,3595 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_3H_4N_2S_3$:	Gefunden:
N	17,07	17,33 %
S	58,53	58,68 „.

Das

Kaliumsalz, $C_3H_3N_2S_3.SK$,

wird gewonnen, indem man die absolut-alkoholische Lösung des Biazolonthiols mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis versetzt und das sehr leicht lösliche Salz mit Aether ausfällt; es bildet feine, weisse Nädelchen.

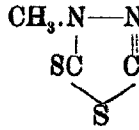
0,1403 Grm. Substanz gaben 0,0605 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_3H_3N_2S_3K$:	Gefunden:
K	19,34	19,83 %.

Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit den Salzen der Schwermetalle gefärbte Niederschläge; als charakteristisch seien die folgenden Mercaptide angeführt. Ag: schmutzig rostbraun, bald schwarz werdend, Cu: smaragdgrün, Hg und Stanno: orange, Pb und Sb schwefelgelb, Ferro: missfarbig grün, Ferri: gelb, Ni: schmutzig hellgrün.

Der

Methyläther (Methyldithiobiazolonthiomethan),



bildet sich ausserordentlich leicht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes. Der Körper ist, wie fast alle die Aether dieser Mercaptobiazole, durch ein besonderes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; er schiesst aus verdünntem Alkohol in prächtig glänzenden, flachen Nadeln an, die bei 88° schmelzen und in den meisten Solventien leicht löslich sind.

0,1512 Grm. Subst. gaben 0,0514 Grm. H_2O und 0,1485 Grm. CO_2.

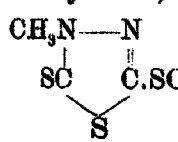
	Berechnet für $C_4H_6N_2S_3$:	Gefunden:
H	3,37	3,37 %
C	26,96	26,78 „ .

Der Methyläther zeigt die für Sulfide charakteristische Eigenschaft, Halogen zu addiren. Löst man das Sulfid in Schwefelkohlenstoff und giebt eine eben solche Lösung von Brom hinzu, so fallen momentan feine Nadeln von dunkel orangegelber Farbe nieder, die, aus Benzol umkrystallisirt, bei 124° schmelzen. Der Brombestimmung zufolge, sind in normaler Weise 2 Atome Br aufgenommen worden.

0,212 Grm. Substanz lieferten 0,2348 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_4H_6N_2S_3Br_2$:	Gefunden:
Br	47,33	47,12 %.

Benzoylester,

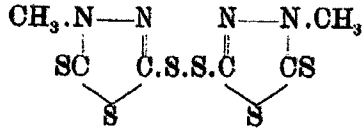


Derselbe fällt fast momentan in feinen, verfilzten Nadeln aus, wenn man Benzoylchlorid zu der alkoholischen Lösung des Mercaptans fügt; er löst sich ziemlich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und absolutem Alkohol, bedeutend schwerer in gewöhnlichem Alkohol. Schmelzp. 157°.

0,1802 Grm. Substanz gaben 16,4 Ccm. N bei 14° und 729 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_8NO_2S_3$:	Gefunden:
N	10,44	10,26 %.

Disulfid,



(Methyldithiobiazolondithiomethyldithiobiazolon).[1])

Die Oxydation des Methyldithiobiazolonthiols (wie aller auf den folgenden Seiten beschriebenen Mercaptoverbindungen) zum Disulfid wird am einfachsten durch Eisenchlorid bewirkt. Die alkoholische Lösung des Mercaptans wird kalt mit wässriger Eisenchloridlösung im Ueberschuss versetzt, wobei das Oxydationsprodukt in feinen Nädelchen zur Abscheidung kommt. Das Disulfid wird nur von Chloroform leicht gelöst, man erhält es aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol in glänzenden, flachen, gelblichen Nadeln, die bei 138° erweichen und bei 141° schmelzen.

Es sei hier gleich hervorgehoben, dass bei allen im Folgenden beschriebenen Disulfiden das oben angegebene Verfahren zum Umkrystallisiren sich gleich gut bewährt hat.

0,3197 Grm. Subst gaben 0,0605 Grm. H_2O und 0,2565 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_6H_6N_4S_6$:	Gefunden:
H	1,84	2,10 %
C	22,08	21,89 „.

Methyldithiobiazolonsulfonsaures Kali, $C_3H_3N_2S_2.SO_3K$.

Indie wässrige Lösung des Kaliummercaptids lässt man unter Kühlung langsam die doppelte molekulare Menge Kaliumpermanganat in etwa 1 procent. Lösung einfliessen. Die Oxydation geht, wie an der bald eintretenden Entfärbung zu erkennen ist, sehr leicht von statten. Nachdem das Permanganat eingetragen, wird vom Braunstein abfiltrirt, die Flüssigkeit zur

[1]) Beispiel, zu welchen Längen die Genfer Nomenklatur bei der Benennung von Disulfiden führt.

Trockne verdampft und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. So erhält man das Kaliumsalz der Sulfonsäure in feinen, zu kugligen Aggregaten vereinigten Nädelchen. Die Ausbeute ist ziemlich gut.

Bei einem weiteren Oxydationsversuch, der zum Zweck hatte, auch die Methylgruppe zu oxydiren und in Carboxyl überzuführen bezw. zu eliminiren, wurde ungefähr die doppelte Menge Permanganat angewandt. Die Entfärbung des Permanganats trat auch hier bis zum Schluss bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die Reactionsflüssigkeit hinterliess beim Eindampfen nur noch Spuren organischer Substanz, der Rückstand bestand vielmehr zum grössten Theil aus kohlensaurem und schwefelsaurem Salz, das Biazolonmolekül war also zerstört worden.

Ueber die Molekulargrösse der Eiweisskörper;

von

Wilhelm Vaubel.

Für die Erforschung der Constitution der Eiweisskörper ist es zunächst von hervorragendster Bedeutung, ihre Molekulargrösse zu kennen. Erst dann lässt sich der für Physiologie und Medicin so wichtige Spaltungsvorgang der Eiweissstoffe in Albumosen oder Proteosen und Peptone in seinem vollen Werth erkennen; erst wenn man weiss, wie hoch man aufbauen muss, lässt sich ermessen, auf welche Weise eine künstliche Darstellung der Proteïnstoffe zu erreichen ist.

Die Wege, die man zur Erforschung der Molekulargrösse der Eiweisskörper einschlagen kann und die man auch eingeschlagen hat, sind nun folgende:

1. Bestimmung der Molekulargrösse nach den für verdünnte Lösungen üblichen Methoden, also hier nach der Gefrierpunkts- und der Siedepunktsmethode.

2. Bestimmung des Molekulargewichts aus salzartigen Verbindungen der Eiweisskörper, speciell der Metallverbindungen.

3. Bestimmung aus dem Schwefelgehalt.

4. Bestimmung aus der Einführung von Substituenten, speciell der Halogene.

5. Bestimmung aus der Quantität der Spaltungsprodukte.

Die Bestimmung mittelst der Gefrierpunktsmethode ist bereits vor einigen Jahren angewendet worden, und zwar sind wohl als die ersten, die diese Methode benutzten, Sabanejeff und Alexandrow[1]) zu nennen. Dieselben verwendeten Eieralbumin zu ihren Versuchen und erhielten folgende Werthe:

Menge des Eiweisses in 100 Grm. H_2O	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht
14,5	0,020	14000
26,1	0,037	13000
44,5	0,060	14000.

Bei den Peptonen versuchte C. Paal[2]) mittelst derselben Methoden die Molekulargrösse festzustellen. Er fand die Grösse des Peptons des Eieralbumins zu ca. 460—500, während ein Antipropepton im Mittel die Zahl 800 ergab.

„Ciamician und Zanetti[3]) fanden bei künstlichen Albuminpeptonen, welche durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt wurden, Molekulargewichte von 313—344 und von 529—555, A. Sabanejeff[4]) ermittelte für ein durch künstliche Verdauung nach Kühne's Methode erhaltenes Pepton eine unter 400 liegende Zahl. Für die Protalbumose ergab sich durchschnittlich die Zahl 2500 und für die Deuteroalbumose die Zahl 3200. Auch H. Schrötter[5]) hat die kryoskopische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts seiner im Witte'schen Pepton entdeckten krystallinischen,

---

[1]) Journ. russ. Ges. 1891, 7; Ref. Zeitschr. physik. Chem. 9, 1882 bis 1888.

[2]) Ber. 25, 1202; 27, 1847.

[3]) Atti d. R. Acad. d. Lincei Rudet 1892, I. 229, 331.

[4]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 1893 (1), 11—23.

[5]) Wiener Monatsb. f. Chem. 14, 612.

alkohollöslichen Albumose benutzt und zwischen 600—700 liegende Zahlen gefunden."

Die Molekulargewichtsbestimmungen der Glutinpeptonsalze nach der Gefriermethode in Wasser, nach der Siedemethode in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol haben Paal gezeigt, dass das Molekulargewicht mit steigendem Säuregehalt der Salze abnimmt. Ferner fand er, dass bei Anwendung von Wasser oder Methylalkohol als Lösungsmittel eine Dissociation der Peptonsalze eintritt; Aethylalkohol bewirkt dagegen keine Dissociation. Da nun die bei Gebrauch von Wasser oder Methylalkohol gefundenen Zahlen gerade halb so gross sind wie die, welche bei Bestimmungen in äthylalkoholischer Lösung resultiren, so folgt daraus, dass in den Glutinpeptonsalzen je ein Molekül Pepton mit einem Molekül HCl verbunden ist. Diese Folgerung wird gestützt durch die Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen der aus ihren Salzen isolirten freien Peptone, bei denen natürlich nur Wasser als Lösungsmittel dienen konnte.

Ganz dieselben Verhältnisse fanden sich auch bei den Peptonen und Peptonsalzen des Eieralbumins.

Gegen diese Messungen kann man einwenden, dass die an sich schon sehr kleinen Erniedrigungen zum Theil auf Rechnung von Verunreinigungen zu setzen seien. Ausserdem treten hier die Versuchsfehler in besondere Activität, da auch ein in anderen Fällen nicht in Rücksicht zu ziehender Beobachtungsfehler hier von sehr grosser Bedeutung ist.

Vor Kurzem haben nun St. Bugarsky und Leo Liebermann[1]) bei Gelegenheit einer Arbeit „Ueber das Bindungsvermögen eiweissartiger Körper für Salzsäure, Natriumhydroxyd und Chlornatrium" Gelegenheit genommen, die Molekulargrösse des Eieralbumins nach der Gefrierpunktsmethode von Neuem zu bestimmen.

Sie benutzten von Globulin gereinigtes und durch sechswöchentliche Dialyse von Salzen möglichst befreites Eieralbumin, das nach Trocknung bei 40°—50° noch 0,97 % Asche und 12,3 % H_2O enthielt. Ihre sehr sorgfältigen Untersuchungen, die sich im Uebrigen auch auf eine aus Merck's

[1]) Pflüger's Arch. 72, 51 (1898).

Pepton dargestellte Albumose und ein Pepsin-Merck erstreckten, ergaben für das

Eieralbumin	den	Werth	6400
Albumose	„	„	2400
Pepsin	„	„	760.

Die in Folge des Aschegehaltes nothwendige Correctur wurde in der Weise angebracht, dass die durch den mit Wasser extrahirbaren Antheil der Asche hervorgebrachte Gefrierpunktserniedrigung in Abzug gebracht wurde.

Wie die folgenden Tabellen zeigen:

Albumin in Wasser.

Grm.	0,2	0,4	0,8	1,6	3,2	6,4	12,8
d^0	0,002	0,004	0,006	0,009	0,015	0,022	0,044.

Albumose in Wasser.

Grm.	0,25	0,50	1	2	4	8
d^0	0,004	0,008	0,013	0,020	0,033	0,060.

Pepsin in Wasser.

Grm.	0,375	0,75	1,5	3	6
d^0	0,012	0,024	0,048	0,079	0,167.

beträgt z. B. bei der Lösung von 6,4 Grm. Eiereiweiss in 010 Ccm. H_2O die Temperaturerniedrigung 0,022°, für 4 Grm. Albumose 0,033° und für 3 Grm. Pepsin 0,079°. Die entsprechenden, für die Asche in Rücksicht zu ziehenden Werthe sind $-0{,}003°$, $-0{,}002°$ und $-0{,}10°$. Die für das Eieralbumin nothwendige Correctur beträgt also $-0{,}003$; hierzu kommt noch eine Unsicherheit in der Ablesung $\pm 0{,}002°$.

Bugarsky und Liebermann weisen darauf hin, dass trotz der grossen Sorgfalt, die sie auf die Ausführung ihrer Versuche verwendeten, die Zahlen nicht als absolute zu gelten haben, eben weil schon eine kleine Differenz hier eine so grosse Wirkung zu äussern vermag. Immerhin sind die hier erhaltenen Werthe als die nach dieser Methode zuverlässigsten anzusehen.

Wie gering die Differenzen in der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung zu sein brauchen, um eine bedeutende Abweichung von dem für das Eieralbumin erhaltenen Werthe von 6400 zu erhalten, zeigen folgende Beispiele:

Mol.-Gew.	Gefrierp.-Erniedrigung
6400	0,019 für 6,4 Grm. Eiereiweiss
5400	0,0219 „ „ „ „
7200	0,0165 „ „ „ „

Die Möglichkeit, eine solche Differenz annehmen zu müssen, ist aber z. B. schon in dem Umstande gegeben, dass wir nicht wissen, ob die anorganischen Bestandtheile überhaupt hierbei in Frage kommen oder ob sie nicht eventuell noch stärker berücksichtigt werden müssten, als dies geschehen ist.

Wir sehen also, dass die kryoskopische und die Siedepunktsmethode vorerst als nicht geeignet angesehen werden können, um absolut genaue Werthe zu liefern. Immerhin muss anerkannt werden, dass die sorgfältigen Arbeiten der beiden vorher erwähnten Forscher zu einem auch mit anderen Beobachtungen sehr nahe übereinstimmenden Werth geführt haben, wie ich dies am Schlusse noch näher erläutern werde.

Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Bestimmung des Molekulargewichts der Eiweisskörper aus ihren Metallverbindungen.

Diese Methode erfreute sich seit längerer Zeit besonderer Beliebtheit, weil sie es ermöglichte, von krystallinischen Verbindungen auszugehen. Sicher verdient ja eine derartige Methode den Vorzug, denn solche Stoffe sind in Folge ihres Krystallisationsvermögens leichter in reinem Zustande zu erhalten als amorphe Körper.

Als erste krystallinische Eiweisskörper[1]) sind die Aleuronkrystalle zu nennen, die in den Samen und Knollen gewisser Pflanzen abgelagert sind; ebenso gehören hierher die in dem Eidotter mancher Thiere sich findenden Dotterplättchen.

Die krystallinischen Verbindungen der Krystalloïde der Paranuss mit alkalischen Erden hat Schmiedeberg[2]) zuerst untersucht, und zwar waren dies die Magnesium-, Calcium- und Baryumsalze dieses Eiweisskörpers. Drechsel[3]) fand in der Magnesiaverbindung 1,4 % MgO, woraus sich das Molekulargewicht zu 2817 berechnet; bei neuen Versuchen erhielt er 1,43 % HgO = Mol.-Gew. von 2750. Bei dem ersten Präparat

[1]) Vgl. Bunge, Physiol. u. Pathol. Chemie.
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 1, 1877, 205.
[3]) Journ. pr. Ch. 19, 331, 1879.

kommen dagegen noch 7,7 % H_2O in Abrechnung, bei dem zweiten 13,8 %.

In der entsprechenden Natriumverbindung fand Drechsel 3,98 % Na_2O, was einem Molekulargewicht von 1496 entspricht, wenn man ein Atom Natrium im Molekül annimmt.

Unter der Leitung Drechsel's hat sich dann Grübler[1]) mit den Krystalloïden der Kürbissamen beschäftigt. Er erhielt reguläre Octaëder mit nur 0,11—0,18 % Asche. Eine Magnesiaverbindung ergab nach der Berechnung Grübler's die Molekulargrösse 8848, nach Bunge's[2]) Berechnung dagegen, da $2^2/_3$ Atom Schwefel auf ein Atom Magnesium kommen, muss ein 3 Mal so grosses Molekül angenommen werden. „Immerhin wäre es denkbar, dass die drei zweiwerthigen Magnesiumatome 4 Eiweissmoleküle verankern und in jedem nur 2 Atome Schwefel enthalten sind. Jedes Eiweissmolekül hätte dann die Zusammensetzung:

$$C_{202}H_{181}N_{30}O_{63}S_2 = 5257.“$$

Indem ich auch weiterhin möglichst der historischen Entwicklung folge, hätten wir als nächste Untersuchung auf diesem Gebiete die Arbeit von O. Zinoffsky[3]) zu berücksichtigen, der für das Hämoglobin aus Pferdeblut die Formel:

$$C_{712}H_{1130}N_{214}S_2FeO_{245} = 16780$$

berechnete, in der der Analyse entsprechend auf 1 Atom Fe genau 2 S kommen.

Zieht man hiervon das Molekül des Hämatins =

$$C_{32}H_{32}N_4O_4Fe$$

ab, so erhält man für den betreffenden Eiweisskörper:

$$C_{680}H_{1098}N_{210}S_2O_{241} = 16086.$$

„Im Hämoglobin des Hundes fand A. Jaquet[4]) auf 1 Atom Eisen genau 3 Atome Schwefel. Die Analyse ergab die Formel:

$$C_{758}H_{1203}N_{195}S_3O_{219}Fe = 16513.$$

---

[1]) Journ. pr. Ch. **23**, 97, 1881.

[2]) A. a. O. S. 54, 2. Aufl.

[3]) Zeitschr. f. phys. Ch. **10**, 16, 1885; vgl. auch Bunge, Lehrb. phys. u. path. Chem. 4. Aufl. 1898, 58.

[4]) Vgl. Bunge, a. a. O. 55.

Nach Abzug des Hämatins findet man:

$$C_{326}H_{1171}N_{194}S_3O_{214} + 15869.$$

„Die Rechnung ist nicht ganz genau, weil die Spaltung des Hämoglobins in Eiweiss und Hämatin nur unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff zu Stande kommt.“ [1])

Immerhin ergiebt sich, dass das Hämoglobinmolekül des Pferdeblutes dem Schwefelgehalt nach zu mindestens 8048, das des Hundesblutes zu 5290 angenommen werden muss, was auch daraus hervorgeht, dass das aus dem Pferdehämoglobin erhaltene Pepton schwefelhaltig ist, und demgemäss auch die ursprünglichen Eiweissmoleküle als schwefelhaltig anzusehen sind.

Ein anscheinend sehr reines Eiweiss erhielt Harnack[2]) bei der Untersuchung der Kupferalbuminate. Bereits früher hatte Lieberkühn[3]) aus Metallverbindungen der Eiweisskörper die Formel:

$$C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S = 1712$$

berechnet. Die von verschiedenen Forschern ausgeführten Bestimmungen ergaben jedoch so verschiedene Zahlen, dass sich allmählich die Ueberzeugung befestigte, es sei ein bestimmtes typisches Gewichtsverhältniss zwischen Eiweiss und Metall wahrscheinlich gar nicht vorhanden.

Harnack gelang es jedoch, bei eingehender Untersuchung dieser Frage unter Beobachtung verschiedener Vorsichtsmassregeln Kupferalbuminate herzustellen, von denen das eine 1,35 % Cu, das zweite 2,64 %, also doppelt so viel als das erste enthielt. Die gleiche Zahl 1,35 % fand bereits früher F. Rose.[4])

Aus dieser Zahl berechnet sich unter Zugrundelegung der gesammten Analysenwerthe die Formel:

$$C_{204}H_{330}N_{52}O_{66}S_2Cu = 4680$$

und für das Eiweissmolekül:

$$C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2 = 4618.$$

Die Hauptresultate dieser Arbeit hat später Loew[5]) bei der Untersuchung von Silberverbindungen des Albumins be-

---

[1]) Vgl. auch Fr. N. Schulz, Zeitschr. physiol. Ch. 24, 1898, 466.
[2]) Ebenda 5, 1888, 189. [3]) Pogg. Ann. 86, 1851, 121.
[4]) Pogg. Ann. 28, 1833, 132. [5]) Pflüger's Arch. 31, 393.

stätigt und unter Verdreifachung der seiner Zeit von Lieberkühn aufgestellten Formel ein Molekulargewicht von 4836 für das Albumin berechnet.

„Die von den anderen Autoren bei der Untersuchung anderer Metallalbuminate gefundenen Zahlen sind grösstentheils zu unsicher, um daraus bereits einen Schluss ziehen zu können. Nur für das Platinalbuminat stimmen die von zwei verschiedenen Untersuchern gewonnenen Zahlen auffallend überein; in dem durch Ausfällen mit Platinchlorid gewonnenen Albuminat fanden nämlich Fuchs[1]) im Mittel 8,1 % Pt und Commaille[2]) 8,02 % Pt. Mit diesen Zahlen stimmt Harnack's Formel sehr gut überein, denn für

$$C_{204}H_{314}N_{52}O_{66}S_3Pt_2$$

berechnen sich fast 7,9 % Pt."

Wir kommen nun zur dritten Methode der Molekulargewichtsbestimmung der Eiweisskörper, nämlich zu der, aus dem Schwefelgehalt derselben die Molekulargrösse zu berechnen.

Schwefel ist dasjenige Element, welches in den Eiweisskörpern meist in der kleinsten Menge vertreten ist. Es ist desshalb sehr einfach, aus dem Procentgehalt die Molekulargrösse zu berechnen, indem man bestimmt, wie viel von den anderen Elementen dem Atomgewicht des Schwefels entspricht. Hier kommt jedoch in Betracht, ob nur ein Schwefelatom in dem Molekül anzunehmen ist, oder ob mehrere vorhanden sind. Bei den Spaltungsprodukten der Eiweisskörper ist noch besonders darauf zu achten, ob der vorhandene Schwefel in allen gleichmässig vertheilt ist, oder ob auch Antheile mit geringeren Mengen Schwefel vorhanden sind; dies wird sich wohl aus der Constanz des Schwefelgehalts der nach verschiedenen Verfahren hergestellten Präparate ergeben. Ausserdem ist noch zu berücksichtigen, dass kleine Fehler in der Bestimmung des Schwefelgehalts recht bedeutende Unterschiede bei der Berechnung der Molekulargrössen ergeben, da die betreffenden Werthe mit einem grossen Factor multiplicirt werden müssen.

Bei den Eiweisskörpern unterscheidet man nun zwei Arten von Schwefel je nach der Bindung. Ein Theil des Schwefels

[1]) Ann. Chem. 151, 372. [2]) Mon. scient. Oct. 1886.

lässt sich mit alkalischer Bleilösung herausnehmen; man nennt diesen Antheil den bleischwärzenden Schwefel.

Ueber das Verhältniss von bleischwärzendem Schwefel zu dem nicht bleischwärzenden sind schon von verschiedenen Forschern Untersuchungen angestellt worden. Ich erinnere an die Arbeiten von Fleitmann, Danilewsky, Krüger, Suter, Malerba, Gürber etc. Neuerdings hat F. N. Schulz[1]) diese Frage mit gutem Erfolg wieder in Angriff genommen. Er giebt folgende Daten.

Bezeichnet man mit a den Gesammt-, mit b den durch alkalische Bleilösung abspaltbaren Schwefel, so sind von früheren Forschern folgende Zahlen gefunden worden.

	Fleitmann		Danilewsky		Krüger		Suter		Malerba		Gürber	
Untersuchter Eiweisskörper	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Serumalbumin.		0,76 1,19 1,03	—	—	—	—	—	—	1,75	0,41	5	3
Eieralbumin . .	—	—	2,0	1,2	1,66	0,44	—	—	1,71	0,49	—	—
Fibrin.	—	0,52	1,2	0,4	1,20	0,38	—	—	1,14	0,41	—	—
Casein	—	0,07	1,2	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—
Pepton (Witte)	—	—	—	—	—	—	0,65	0,34	1,65	0,47	—	—
Keratin	—	—	—	—	—	—	—	—	4,43	0,80	—	—
(Haare)	—	—	—	—	—	—	3,52	0,34	—	—	—	—
(Federn)	—	—	—	—	—	—	2,66	1,29	—	—	—	—
Eihäutchen. . .	4,15	2,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Glutin	—	—	—	—	—	—	—	—	1,15	0,44	—	—

Die grossen Abweichungen in den Angaben der einzelnen Forscher sind, wie Schulz sagt, erklärlich, wenn man bedenkt, dass nicht von sicher reinem und einheitlichem Material ausgegangen wurde, und dass der Untersuchungsweise Fehler, wie z. B. die mitunter nicht berücksichtigte leichte Oxydirbarkeit des bleischwärzenden Schwefels, anhaften, deren Tragweite nicht ohne Weiteres abzusehen ist.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Ch. 25, 1898, 16.

F. N. Schulz verwendete zur Bestimmung des mit Alkali abspaltbaren Schwefels eine von ihm ausprobirte Methode, bei der er sich der reducirenden Wirkung des Zinks bediente. Bei einigen anderen Versuchen arbeitete er auch, um die oxydirende Wirkung des Luftsauerstoffs auszuschliessen, in Leuchtgasatmosphäre mit alkalischer Bleilösung.

Die von ihm gefundenen Werthe für den Schwefelgehalt sind folgende:

	Kryst. Serumalbumin	Kryst. Eieralbumin	Kryst. Oxyhämoglobin	Globin	Globulin
a) Gesammtschwefel	1,89	1,18	0,43	0,42	1,38
b) Abspaltbarer Schwefel	1,28	0,49	0,19	0,2	0,63
a : b	3 : 2,03	2 : 0,83	2 : 0,88	2 : 0,95	1 : 0,91

Das zur Untersuchung gelangende Serumalbumin, Oxyhämoglobin, Globin und Globulin entstammten dem Pferd.

Aus den Gesammtschwefelzahlen berechnen sich nun folgende Molekulargrössen:

	S-Atome	Molekulargrösse
Serumalbuminkrystalle	3	5100
Eieralbuminkrystalle	2	5400
Oxyhämoglobinkrystalle	2	15000
Globin (aus Hämoglobin)	2	15000
Globulin	2	4600

Anscheinend verliert das Eiweissmolekül durch Umkrystallisiren, wie dies von Hofmeister[1]) hervorgehoben wird, einen relativ kohlenstoffärmeren, aber schwefelreicheren Körper. Dies zeigt sich z. B. in der Analyse des ursprünglichen Eiereiweisses von Hammarsten und des Krystallalbumins von Hofmeister.

	Hammarsten	Hofmeister
C	52,25 %	53,23 %
H	6,90 „	7,26 „
N	15,85 „	15,00 „
S	1,93 „	1,09 „.

[1]) Zeitschr. physiol. Ch. 16, 188. Vgl. auch 14, 165.

Jene Verschiedenheit führt naturgemäss auch zu der von Harnack vertretenen Ansicht, dass im unveränderten Eieralbumin 3 Atome S vorhanden sind, und dass derselbe vollständig oxydirt werden kann, wie durch Umwandlung in Kupfer-, Zink- und Platinalbuminate, nicht aber in Bleialbuminate oder durch Halogenirung des Eiweisses. Dann aber kann auch $^1/_3$ des Schwefels, wie in dem Falle Hofmeister's, durch Darstellung des krystallisirten Eiereiweisses abgespalten werden, so dass, wie Schulz zeigte, dann nur noch die Hälfte des vorhandenen, also $^1/_3$ des gesammten Schwefels, als „bleischwärzend" anzusehen ist.

Aus beiden Berechnungen ergeben sich als Molekulargrösse des Eiereiweissmoleküls die Zahlen:

5000 bei 1,93 % S für 3 Atome S,
5400 bei 1,18 % S für 2 Atome S.

Zu der gleichen Zahl 5000 bei 1,93 % S kommt C. Harnack[1]), indem er annimmt, dass in dem von ihm hergestellten aschefreien Eieralbumin 3 Atome Schwefel vorhanden sind (1,93 %), die durch die Einwirkung des Kupfersalzes zum Theil oxydirt werden. Dieser Vorgang ist derselbe, wie bei der Halogenirung der Eiweisskörper, wonach ebenfalls kein bleischwärzender Schwefel mehr vorhanden ist (Hopkins und Pinkus). Bei stärkerer Einwirkung der Halogene kommt es stets zu einer Abspaltung von schwefelhaltigen Atomgruppen, die bis zu einer völligen Entschwefelung führen kann (Blum und Vaubel).

Dies führt uns zu der vierten Methode der Molekulargewichtsbestimmung der Eiweisskörper, zu der aus der Einführung von Substituenten und hier speciell der Halogene.

Hofmeister[2]) giebt für die Elementarzusammensetzung seines krystallisirten Eiereiweisses, sowie des daraus dargestellten Jodalbumins folgende Werthe:

---

[1]) Ber. 31, 1898.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 24, 170, 1898.

Eiereiweiss.			Jodalbumin.		
C_{723}	= 2868	53,28 %	C_{727}	= 2724	47,92 %
H_{386}	= 386	7,18 „	H_{370}	= 370	6,60 „
N_{58}	= 812	15,10 „	N_{58}	= 812	14,27 „
J_0	= —	—	J_4	= 508	8,95 „
S_3	= 64	1,19 „	S_2	= 64	1,26 „
O_{78}	= 1248	23,20 „	O_{85}	= 1200	21,00 „
	5378	100,00 %.		5478	100,00 %.

Diese Formel des Jodalbumins berechnet sich unter der Voraussetzung, dass in das Eiweissmolekül 4 J, 3 O zur Oxydation eines S und 6 H_2O eintreten, hingegen 4 H und $2(C_6H_{12}O_6) = 6$ % Zucker austreten. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ist eine befriedigende. Trotzdem darf man ihr nicht allzuviel Werth beilegen. Für die endgültige Formulirung so complicirter Verhältnisse reichen die Thatsachen nicht aus, zumal einzelne der in den Formeln zum Ausdruck gelangenden Beziehungen, so die Abspaltung von Kohlenhydrat und die Aufnahme von H_2O, im Augenblick einer directen quantitativen Prüfung noch unzugänglich sind.

Blum und Vaubel[1]), die von dem nicht krystallisirten Eiereiweiss ausgingen und in Bicarbonatlösung unter möglichster Ausschaltung jeder spaltenden Wirkung jodirten, fanden nach völliger Reinigung von Globulin u. s. w. 6—7 % Jod in den betreffenden Eiweisskörpern. Nimmt man die maximale Zahl 7,2 % zur Berechnung, so ergiebt sich unter der Annahme, dass 4 Jodatome in das Eiweissmolekül eingetreten sind, für das jodirte Albumin die Zahl 7050, für das nicht jodirte die Zahl 6542. Letzterer Werth steht in sehr guter Uebereinstimmung mit dem von Bugarsky und Liebermann für ein in gleicher Weise gereinigtes Eieralbumin nach der kryoskopischen Methode gefundenen Werthe von 6400.

Nach Hofmeister's Untersuchungen spaltet sich bei der Darstellung des krystallisirten Eieralbumins ein sehr schwefelreicher aber kohlenstoffarmer Antheil ab. Ob hierdurch die Differenz zwischen dem gewöhnlichen und dem krystallisirten Eiweiss zu erklären ist, muss vorerst noch dahin gestellt bleiben.

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 1897, 394; 57, 1898, 865.

Für Casein haben Blum und Vaubel den gleichen Werth gefunden wie für das Eieralbumin; für das Muskeleiweiss dagegen einen Jodgehalt von 10—11 %, einen ebensolchen beobachtete Kurajeff für das krystallisirte Serumalbumin.

Da wir jedoch hier noch nicht sicher orientirt sind, ob 4 oder 5 Jodatome eingetreten sind, können wir nur für das krystallisirte Serumalbumin die Molekulargrösse dadurch berechnen, dass wir von den früher gefundenen auf die hier vorliegenden schliessen. Nach der Bestimmung des Schwefelgehalts hatte das krystallisirte Serumalbumin eine Molekulargrösse von 5100; demgemäss müssten bei einem Jodgehalt von 11 % 5 Atome Jod eingetreten sein (5770—635 = 5135); unter der Annahme von 10 % und 4 Atomen Jod würde sich die Zahl 4572 ergeben (5080—508 = 4572).

Wir kommen zur Besprechung der fünften Methode der Molekulargewichtsbestimmung der Eiweisskörper, nämlich der aus den Spaltungsprodukten.

Dieselbe beruht auf der Möglichkeit, aus dem Procentgehalt an den in geringerer Menge vertretenen Spaltungsprodukten das Molekulargewicht oder einen Bruchtheil desselben dadurch zu berechnen, dass man untersucht, wie viel die Procentzahl zu vervielfachen ist, um das Molekulargewicht der betreffenden Substanz zu erhalten. Diese Methode leidet einmal unter dem Umstande, dass man meist keine maximale Ausbeute trotz der angewandten Mühe erhält; dann aber auch darunter, dass der erhaltene Molekularwerth, wie schon erwähnt, meist nur ein Bruchtheil des wirklichen vorstellen wird, da dieselbe Gruppirung, welche den betreffenden Spaltungskörper liefert, mehrmals im Eiweisskörper auftreten kann. Desshalb sind nur diejenigen Spaltungsprodukte zur Berechnung geeignet, die in geringer Menge vorkommen.

Hierzu gehören nicht Leucin, $C_6H_{11}(NH_2)O_2$, = Amidocapronsäure, sowie Glutaminsäure, $C_3H_5(NH_2)(COOH)_2$, = Amidoglutarsäure.

Dagegen lässt sich die Molekulargrösse eventuell berechnen aus dem Gehalt an Tyrosin, $HO—C_6H_4—CH_2—CH\langle^{NH_2}_{COOH}$, = p-Oxyphenyl-$\alpha$-amidopropionsäure, sowie Asparaginsäure,

$C_2H_3(NH_2)(COOH)_2$ = Amidobernsteinsäure, sowie eine der Kossel'schen Hexonbasen, dem Arginin, das nach Schulze[1]) wahrscheinlich die Formel:

hat, und sich durch Wasseraufnahme leicht in Harnstoff und Ornithin, $C_5H_{12}N_2O_2$, (nach Jaffé Diamidovaleriansäure) spaltet.

Folgende Tabelle giebt die bisher ermittelten Zahlen, sowie die sich daraus berechnenden Molekulargewichte, welche soweit möglich mit den nach den später erwähnten Verfahren in Einklang gebracht worden sind, wieder:

Eiweisskörper	$C_9H_{11}NO_3$. Tyrosin	$C_4H_7NO_2$. Asparaginsäure	$C_6H_{14}N_4O_2$ Arginin	Beobachter	Molekulargewicht berechnet
Horn	—	—	2,25	Hedin	= 7700
	5	—	—	—	2 × 3800 = 7600
Leim	—	—	2,6	Hedin	= 6800
Conglutin	—	—	2,75	Hedin	= 6690
	2—3	—	—	Kremsler	= 6200
	—	2	—	Ritthausen	= 5050
Albumin aus Eigelb	—	—	2,3	Hedin	= 7600
Albumin	—	—	0,8	Hedin	3 × 2170 = 6510
aus Eiweiss	2,5—3	—	—	—	= 6200
Blutserum	—	—	0,7	Hedin	2 × 2500 = 5000
Casein	—	—	0,25	Hedin	= 6500
			1,8% Lysin	Hedin	= 8000
	3,5	—	($C_6H_{14}N_2O_2$)	Cohn	2 × 4300 = 8600

Die hier berechneten Zahlen sind also in ziemlich befriedigender Uebereinstimmung mit den nach den anderen Verfahren erhaltenen Werthen.

Zum Schlusse gebe ich noch eine Zusammenstellung aller der Berechnungen, die für die sichersten angesehen werden können. Einige ganz abweichende Werthe habe ich hier nicht mehr angeführt.

[1]) Ber. 30, 1895, 2879.

1. Oxyhämoglobin.

Methode	Beobachter	Molekulargrösse	Bemerkungen
Fe-u.S-Gehalt	Zinoffsky (Bunge)	16780	Hämoglobin aus Pferdeblut
„ „ „	Jaquet	16513	Hämoglobin aus Hundeblut
S-Gehalt	Schulz	15000	Hämoglobin aus Pferdeblut.

2. Globin (aus Hämoglobin).

S-Gehalt	Zinoffsky (Bunge)	$2 \times 8043 = 16086$	berechnet aus dem Obigen
„	Jaquet	$(2 \times 7935 = 15870)$ $3 \times 5290 = 15870$	„ „ „ „
„	Schulz	$2 \times 7500 = 15000$	„ „ „ „

3. Serumalbumin.

S-Gehalt	Schulz	5100	Kryst. Serumalbumin
J-Gehalt	Kurajeff	5135	„ „
bei 5 Atom. J	„	4572	„ „
bei 4 Atom. J			

4. Muskeleiweiss.

J-Gehalt	Blum u. Vaubel	4572	aus Pferdefleisch und Rindfleisch.
bei 4 Atom. J	—	5135	
bei 5 Atom. J			

5. Conglutin und andere Pflanzeneiweisskörper.

Mg-Verbindung	Schmiedeberg und Drechsel	$2 \times 2817 = 5634$ $2 \times 2750 = 5500$	aus Krystalloïden der Paranuss
Mg-Verbindung	Grübler	$2 \times 4424 = 8848$	aus Kürbissamen
Mg-Verbindung	(Bunge)	$= 5257$	„ „
Tyrosin	nach Kreusler	$= 6200$	Conglutin
Arginin	nach Hedin	$= 6690$	„
Asparaginsäure	nach Ritthausen	$= 5050$	„ „

6. Eiereiweiss.

Methode	Beobachter	Molekulargrösse	Bemerkungen
Cu-Gehalt	Harnack (Rose)	4618	Aus der Metallverbindung wird das aschefreie Albumin dargestellt.
Ag-Gehalt . . .	Loew	4336	
Pt-Gehalt	Fuchs und Commaille	4618	
S-Gehalt	Harnack	5000	Aschefreies Albumin.
S-Gehalt	Hofmeister und Schulz	5400 (5378)	Kryst. Eieralbumin. " "
S-Gehalt bei 4 Atomen J	Hofmeister	5170	" "
Gefrierpunktsmethode . . .	Bugarsky und Liebermann	6400	Von Globulin und anorg. Subst. mögl. befreites Eieralbumin.
J-Gehalt bei 4 Atomen Jod und 7,2 %	Blum u. Vaubel	6542	

7. Casein.

J-Gehalt bei 7,2 % J und 4 Jodatomen	Blum u. Vaubel	6542	
Arginin 0,25 %	Hedin	6500	

Diese Zusammenstellung zeigt, dass immerhin übereinstimmende Resultate erhalten worden sind, und man, je nach Umständen, von der einen oder anderen Zahl Gebrauch machen kann. Es ergiebt sich fernerhin, dass gewisse Zahlen immer wiederkehren, ich erinnere an die für das aschefreie Eieralbumin, das krystallisirte Eieralbumin, das krystallisirte Serumalbumin und das Muskeleiweiss, sowie die Krystalloïde der Paranuss und des Kürbissamens erhaltenen Zahlen, welche zwischen 5000—5500 liegen.

Auf einen anderen Punkt möchte ich nochmals aufmerksam machen. Wie schon Hofmeister[1]) angiebt, ist das von ihm hergestellte krystallisirte Eieralbumin nicht mehr als völlig intact anzusehen. Es muss einen schwefelreichen und kohlen-

[1]) A. a. O.

stoffarmen Complex bei der betreffenden Behandlung verloren haben. Demgemäss kann auch das aschefreie Albumin Harnack's nicht mehr das unveränderte Eieralbumin darstellen, da ja das hierfür berechnete Molekulargewicht noch kleiner als das für das krystallisirte Eieralbumin ist. Hieraus ergiebt sich, dass die von Bugarsky und Liebermann und von Blum und Vaubel übereinstimmend gefundenen Werthe von 6400 und 6542 der Molekulargrösse des intacten Eiweissmoleküls am nächsten liegen werden, trotz der in den betreffenden Präparaten vielleicht vorhandenen sehr geringen Verunreinigung mit einer anderen Eiweisssubstanz.

Bezüglich der für die Albumosen und Peptone gefundenen Zahlen müssen erst noch andere charakteristische Eigenschaften für diese Körper gefunden werden, ehe man daran denken kann, dieselben mit Erfolg zu verwerthen.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXCI. Ueber p-Tolylpseudoazimidochinolin;

von

C. Willgerodt und Heinrich Dauner.

1. Darstellung des p-Tolylpseudoazimidonitrobenzols und des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols.

Als Ausgangsmaterialien für die vorliegende Arbeit können das p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol und das p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol betrachtet werden. Eine gute Darstellungsweise für die Nitroverbindung wird der eine von uns im Verein mit Dr. Klein[1]) geben. — Es hat sich indessen jetzt, bei der Wiederholung der Versuche nach der gegebenen Vorschrift, gezeigt, dass sich die Darstellung des in Rede stehenden Körpers dadurch verbessern lässt, dass eine ganz bestimmte Quantität Alkohol bei der Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf ein Gemisch von p-Tolylhydrazin und Natriumbicarbonat zur Anwendung gelangt. Nimmt man zu wenig Alkohol für die zum Versuch gegebenen Substanzen, so tritt durch zu grosse Concentration der Lösungen eine mehr oder weniger starke Verharzung auf; wird dagegen zu viel Alkohol angewandt, arbeitet man mit zu verdünnten Lösungen, so erleidet man dadurch Verluste, dass grössere Mengen von dem darzustellenden Körper in der Mutterlauge verbleiben. Nach einer Reihe von Versuchen hat sich das folgende Verfahren für die Darstellung des p-Tolylpseudoazimidnitrobenzols am besten bewährt. 10 Grm. (1 Mol.) salzsaures p-Tolylhydrazin wurden in 100 Grm. Alkohol gelöst, mit 5,3 Grm. festem Natriumbicarbonat versetzt und so lange am Rückflusskühler gekocht, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrzunehmen war. Sobald auf diese Weise das Hydrazin in Freiheit gesetzt worden war, wurden zu demselben 13,86 Grm. (1 Mol.) α-Dinitrochlorbenzol, 100 Grm. Alkohol und 5,3 Grm. festes

[1]) Im nächsten Hefte dieses Journ.

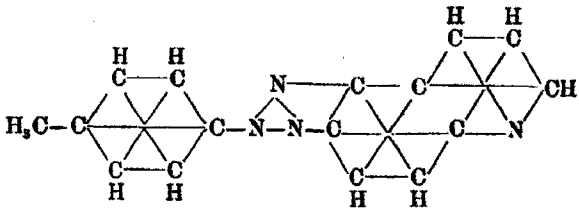
Natriumbicarbonat hinzugefügt und das Ganze 20—25 Minuten lang stark gekocht. Beim Erkalten des Reactionsgemisches scheidet sich der Azimidonitrokörper in prächtigen, goldglänzenden Blättchen aus; dieselben sind abzusaugen, mit Wasser auszukochen und aus Alkohol umzukrystallisiren. Die gelben Nadeln, die auf diesem Wege gewonnen wurden, zeigten den richtigen Schmelzpunkt, nämlich 165°—166°.

Bei der Amidirung der vorstehenden Verbindung erweist sich die von **Klein** und **Willgerodt** im nächsten Hefte zu findende Vorschrift als geeignet. Zum Zweck der Darstellung des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols wurden 10 Grm. (1 Mol.) der Nitroverbindung mit 31,5 Grm. (4 Mol.) Zinnchlorür, 60 Grm. concentrirter Salzsäure und 300 Grm. Alkohol vereinigt und $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht; darauf wurde die Lösung in viel Wasser gegossen und mit Natronlauge alkalisch gemacht; der dabei entstehende hellgelbe Niederschlag ist abzusaugen und mehrmals mit Alkohol auszukochen, um die entstandene Base zu gewinnen. Aus der braunen, grünlich fluorescirenden alkoholischen Lösung scheidet sich das p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol in Form grüner Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren als nur noch schwach grüngefärbte Nadeln erscheinen, deren Schmelzpunkt bei 212°—213° liegt.

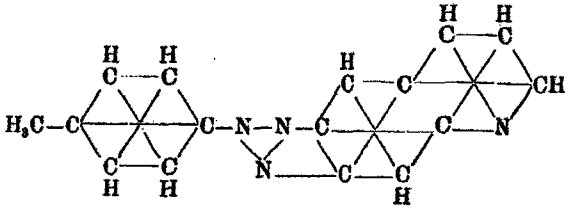
2. p-Tolylpseudoazimidochinolin und Derivate desselben.

a) p-Tolylpseudochinolin, $C_6H_4(CH_3).N_3:C_9H_5N$.

Wenngleich sich nach unserer Theorie beim Skraupiren des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols zwei isomere Chinoline, nämlich das p-Tolylpseudoazimido-p-a-chinolin und das p-Tolylpseudoazimido-m-p-chinolin der folgenden Formeln:



und



bilden können, so ist es uns bis jetzt doch nur gelungen, eines davon zu gewinnen. — Die Constitution desselben vermochten wir nicht festzustellen. Bei der Behandlung der alkoholischen Lösung des p-Tolylpseudoazimidochinolins mit Natriumamalgam gelang uns wohl, dasselbe zu spalten und eine der entstehenden Verbindungen als p-Toluidin zu erkennen — dasselbe liess sich mit Wasserdampf übertreiben; aus dem braunen Rückstande, der dabei hinterbleibt, liess sich indessen kein reines Chinolinderivat gewinnen, und es konnte deshalb auch nicht festgestellt werden, ob sich das m-p- oder das p-a-Diamidochinolin gebildet hatte.

Für die Darstellung des p-Tolylpseudoazimidochinolins wurden je 20 Grm. p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol, 6 Grm. Nitrobenzol, 25 Grm. Glycerin und 22 Grm. concentrirte Schwefelsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben vereinigt und, da die Anfangsreaction keine stürmische war, 3 Stunden lang auf einem Sandbade erhitzt. Nach Verdünnung des Reactionsgemisches mit heissem Wasser wurde das noch vorhandene Nitrobenzol mit Wasserdampf übergetrieben, darauf von dem dunklen Rückstande abfiltrirt und aus der sauren Lösung das entstandene Chinolin mit Natronlauge ausgefällt; nach dem Abfiltriren und Absaugen wurde dasselbe nochmals in verdünnter, heisser Schwefelsäure aufgelöst und wiederum durch Alkali ausgefällt, dann abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Der so erhaltene grünliche, amorphe Rückstand wurde nun in Alkohol aufgelöst und zwei Stunden lang am Rückflusskühler mit Thierkohle gekocht. Nach dieser Reinigung wurden braune, bei der Krystallisation strahlenförmig angeordnete Nadeln erhalten, die nach weiterem zweimaligen Umkrystallisiren aus Alkohol gelb erschienen und einen Schmelzpunkt von 184° zeigten.

Beim Analysiren des p-Tolylpseudoazimidochinolins wurden folgende Daten erhalten:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{16}H_{12}N_4$:
C	73,57 %	73,85 %
H	4,62 „	4,26 „
N	21,90 „	21,54 „.

Dieses Chinolin ist unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in heissem Wasser und heissem Eisessig.

b) Salze des p-Tolylpseudoazimidochinolins:

1. Salzsaures Salz, $C_{16}H_{12}N_4$, HCl.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurde eine alkoholische Lösung obigen Chinolins mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt und etwas eingedampft. Beim Erkalten der Lösung schied sich das salzsaure Salz in Form feiner, verfilzter, gelblichweisser, glänzender Nädelchen aus, die unter Zersetzung bei 224° schmelzen. Dieses Salz lässt sich umkrystallisiren aus Alkohol; wird es aber in Wasser gelöst, so fällt beim Erkalten die freie Base aus.

Bei der Chlorbestimmung wurden 11,84 % statt 11,97 % Chlor gefunden.

2. Salpetersaures Salz, $C_{16}H_{12}N_4$, HNO_3.

Wird eine alkoholische Lösung des p-Tolylpseudoazimidochinolins mit Salpetersäure schwach übersäuert und darauf etwas eingedampft, so scheidet sich nach dem Erkalten beim Stehen das salpetersaure Salz in Form schwach braungefärbter, kurzer Nadeln aus, die gegen 192° schmelzen. Es löst sich dieses Salz leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Wasser.

Bei einer Stickstoffbestimmung desselben wurden 21,93 % statt 21,63 % Stickstoff gefunden.

3. Schwefelsaures Salz, $C_{16}H_{12}N_4$, H_2SO_4.

Das vorstehende Salz bildet sich, wenn man eine heisse, alkoholische Lösung der Base mit einem kleinen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Verbindung in schönen, braunen Na-

deln, die sich in Alkohol lösen; ihr Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt gegen 248°.

Bei der Schwefelsäurebestimmung wurden 27,09 % statt 26,81 % SO_4 gefunden.

4. Doppeltchromsaures Salz, $C_{16}H_{12}N_4$, $H_2Cr_2O_7$.

Löst man das Chinolin in verdünnter, heisser Schwefelsäure auf und fügt darauf eine Lösung von Kaliumbichromat hinzu, so scheidet sich beim Erkalten das doppeltchromsaure p-Tolylpseudoazimidochinolin in Form prachtvoller orangegelber Nadeln aus; dasselbe ist im Dunkeln beständig, dem Lichte ausgesetzt, wird es unter Schwarzwerden rasch umgeändert. Das Salz ist in Alkohol und heissem Wasser löslich.

Bei der Analyse des Chromats wurden 31,70 % statt 31,80 % Cr_2O_3 gefunden.

5. Essigsaures Salz, $C_{16}H_{12}N_4$, $C_2H_4O_2$.

Um dieses Salz zu bilden, löse man die Base wiederum in Alkohol auf, versetze darauf die Lösung mit Eisessig und enge sie etwas auf dem Wasserbade ein. Beim Erkalten derselben krystallisirt das essigsaure Salz in grauweissen, glänzenden, spitzigen Blättchen aus, die gegen 180° schmelzen. Es löst sich die Verbindung in Alkohol, schwer in Eisessig, sehr schwer in heissem Wasser.

Eine Verbrennung des essigsauren Salzes lieferte folgende Daten:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{16}H_{16}N_4O_2$:
C	67,25 %	67,50 %
H	5,25 „	5,00 „.

6. Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{12}N_4)_2$, $PtCl_6H_2$.

Zur Darstellung des Platindoppelsalzes füge man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung der Base zunächst Salzsäure und darauf Platinchlorid im Uebercchuss; es scheidet sich dabei das Platindoppelsalz in Form mikroskopisch feiner Nädelchen ab; man sauge es sofort ab und wasche es mit kaltem Wasser aus. Nach dem Trocknen erscheint das Platin-

doppelsalz als ein weissliches Pulver, das in Alkohol und Wasser schwer löslich ist.

Bei der Platinbestimmung dieser Substanz wurden 20,77 % statt 20,97 % Pt gefunden.

7. Quecksilberdoppelsalz, $C_{16}H_{12}N_4$, HCl, $HgCl_2$.

Das Quecksilberdoppelsalz entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung des Chinolins mit Salzsäure ansäuert und dann mit Quecksilberchlorid im Ueberschuss versetzt. Es entsteht dabei ein weisser, voluminöser Niederschlag, der abzusaugen und darauf in Alkohol zu lösen ist. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Doppelsalz in Form von schmutzig weissen Nadeln aus, die sich warzenförmig aneinander lagern. Die so erhaltene Substanz ist jedoch noch nicht rein und muss desshalb nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, wobei feine weisse Nädelchen ausgeschieden werden.

Eine nach Carius ausgeführte Quecksilberbestimmung lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden:	Berechnet auf obige Formel:
Hg	35,09 %	35,36 %.

c) Halogenalkylate und das Methylbichromat des p-Tolylpseudoazimidochinolins:

1. Jodmethylat, $C_{16}H_{12}N_4$, CH_3J.

p-Tolylpseudoazimidochinolin und Jodmethyl vereinigen sich schon bei Wasserbadtemperatur. Nach 2stündigem Erhitzen der zu vereinigenden Substanzen hat sich die Addition vollzogen; man kann alsdann die Röhren öffnen, die entstandene Verbindung mit Aether verreiben und auswaschen und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Beim Erkalten der Lösungen scheidet sich das Jodmethylat in prachtvollen goldgelben Nadeln aus, die in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind; sein Schmelzpunkt liegt gegen 268°.

Der ohne Krystallwasser krystallisirende Körper lieferte bei der Analyse 31,27 % statt 31,59 % Jod.

2. Jodäthylat, $C_{16}H_{12}N_4$, C_2H_5J.

Dasselbe wird mit Jodäthyl in ganz analoger Weise dargestellt wie die vorhergehende Verbindung; es krystallisirt in prachtvoll goldglänzenden Blättchen, die fast ein nadelförmiges Ansehen haben, und löst sich, wie die Methylverbindung, in Alkohol und heissem Wasser. Krystallwasser enthält das Jodäthylat nicht.

Es wurden bei der Analyse 30,23 % statt 30,53 % Jod gefunden.

3. Bromäthylat, $C_{16}H_{12}N_4$, C_2H_5Br.

Die Darstellung und Reinigung des Bromäthylats wird ausgeführt wie die des Jodmethylats, indem man Bromäthyl für Jodmethyl zur Anwendung bringt.

Das Bromäthylat ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, und es ist deshalb vortheilhafter, es aus Alkohol umzukrystallisiren, in dem es sich in der Hitze gut auflöst und woraus es in kurzen, grauen Blättchen krystallisirt, deren Schmelzpunkt gegen 203° liegt.

Bei einer Brombestimmung wurden 21,59 % statt 21,70 % Brom gefunden.

4. Chlormethylat, $C_{16}H_{12}N_4$, CH_3Cl.

Das Chlormethylat wurde aus einer wässrigen Lösung des Jodmethylats durch doppelte Umsetzung mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chlorsilber bereitet. Beim Digeriren des Gemisches geht der Austausch von Jod und Chlor leicht vor sich. Wird nach dem Filtriren die wässrige Lösung bis fast zur Trockne eingedampft, so scheidet sich das Chlormethylat in Form einer weissen, krystallinischen Masse aus, deren Schmelzpunkt gegen 225° liegt. Diese Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und auch in Wasser.

Bei der Bestimmung des Chlors wurden 11,12 % statt 11,11 % gefunden.

5. Chloräthylat, $C_{16}H_{12}N_4$, C_2H_5Cl.

Auch dieser Körper wurde aus dem entsprechenden Jodid durch Behandlung mit Chlorsilber erhalten; er konnte jedoch nicht analysirt werden, da er in Alkohol und Wasser

ungemein löslich ist, und selbst beim Verdampfen der Lösungsmittel immer nur als Schmiere erhalten werden konnte.

6. Methylbichromat, $[C_{16}H_{13}N_4, (CH_3)]_2Cr_2O_7$.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit einem Ueberschuss reiner Kaliumbichromatlösung, so entsteht ein gelber Niederschlag des Methylbichromats, das, aus Wasser umkrystallisirt, in Form feiner, orangegelber Nädelchen erhalten wird. Der Zersetzungspunkt dieser sich auch in Alkohol lösenden Verbindung liegt sehr hoch.

Das Chrom des Methylbichromats wurde in Form von Chromoxyd bestimmt und es wurden dabei 20,32 % statt 19,82 % Cr_2O_3 gefunden.

Verseifung des Jodmethylats des p-Tolylpseudoazimidochinolins.

Die Verseifung des p-Tolylpseudoazimidochinolinjodmethylats wurde ebensowohl mit Natronlauge als auch mit feuchtem Silberoxyd ausgeführt. In beiden Fällen entstand eine in Aether lösliche Base, deren Reindarstellung auf keinerlei Weise gelingen wollte.

Freiburg i. B., den 20. Mai 1899.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XXXIV. Zur Kenntniss des o-Tolylglycins;

von

W. Hentschel.

Nach dem Verfahren von Staats und Ehrlich[1]) lässt sich o-Tolylglycin mit einer Ausbeute von etwa 60 % darstellen. Ich habe diese Ausbeute erzielt, als ich 200 Grm. o-Toluidin, 100 Grm. Chloressigsäure und 300 Grm. Wasser 20 Minuten lang am Rückflusskühler kochte. Durch längeres Kochen wurde die Ausbeute nicht erhöht. Um die Ausscheidung des zweiten Aequivalents Toluidin als Hydrochlorat zu vermeiden, versuchte ich die Chloressigsäure in Salzform zu verwenden, und zwar wählte ich das durch seine Beständigkeit ausgezeichnete Baryumsalz. Ich beobachtete, dass eine mit Barythydrat genau neutralisirte Chloressigsäurelösung nur sehr langsam auf o-Toluidin einwirkt, wogegen eine überschüssige Chloressigsäure enthaltende Lösung ziemlich lebhaft umgesetzt wird. Zweckmässiger und mit gleichem Effect säuert man die neutrale Lösung von chloressigsaurem Baryum aber mit Essigsäure an, worauf dieselbe mit der äquivalenten Menge o-Toluidin bis zum Verschwinden der Oelschicht am Rückflusskühler gekocht wird. — Wird jetzt zur Verjagung von Spuren anhaftenden Toluidins mit absteigender Kühlung mit Wasserdämpfen behandelt, so gesteht die Lösung beim Erkalten zu einem Schüppchenbrei von o-Tolylglycin.

Trotzdem bei diesem Verfahren ansehnliche Mengen einer zweiten bei 170° schmelzenden Säure in Form ihres Baryumsalzes in Lösung blieben, war die Ausbeute an o-Tolylglycin doch befriedigend.

Das Rohglycin kann wegen seiner Schwerlöslichkeit sorgfältig mit Wasser gewaschen werden und besteht aus weissen, seideglänzenden Schüppchen, Schmelzp. um 150°. Indessen ist

[1]) Ber. 16, 204.

das Präparat nicht völlig rein, wie der Umstand erkennen lässt, dass der Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren des Produkts aus verdünnter Schwefelsäure bis auf 160° erhöht werden kann, während Staats und Ehrlich ihn auf 149° bis 150° angeben. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und organischen Lösungsmitteln wird eine Reinigung des Körpers nicht erzielt, da hierbei partielle Kohlensäureabspaltung und Abscheidung basischen Oels statt hat. Besonders raschen Zerfall beobachtete ich beim Kochen mit Chloroform.

Mit 30 Ccm. Wasser gekocht, entwickelte 1 Grm. o-Tolylglycin im Laufe von 6 Stunden 0,15 Grm. oder reichlich $^1/_2$ Mol. Kohlensäure. Rascher geht dieser Zerfall in mineralsaurer Lösung von Statten. Kocht man o-Tolylglycin mit der 20fachen Menge 10 procent. Schwefelsäure, der ein weiterer Antheil verdünnter Salpetersäure zugesetzt ist, so kann der Process des Zerfalls nach 2 Stunden beendet sein. Die wenig gefärbte Lösung giebt beim Uebersättigen mit Kalihydrat eine ölige Schicht von reinem Methyl-o-Toluidin vom Siedep. 207° const. Bekanntlich tritt dieselbe Zersetzung bei raschem Erhitzen des trocknen o-Tolylglycins auf 220° ein.

Ich beobachtete, dass es besonders die Salpetersäure ist, die diese Kohlensäureabspaltung beschleunigt, und man steht hier vor einer ziemlich unerwarteten Wirkung dieser Säure, da man eher eine Oxydation, Nitrirung oder Phenolbildung als eine glatte Kohlensäureabspaltung hätte vermuthen können. Es muss das Methyl-o-Toluidin ein gegen verdünnte Salpetersäure trotz seines Amid-Charakters widerstandsfähiger Körper sein. Es wäre nicht ohne Interesse zu erfahren, in welcher Richtung Salpetersäure weiter auf Methyl-o-Toluidin einwirkt. Ich beobachtete, dass beim Versetzen einer schwefelsauren Lösung von o-Tolylglycin mit concentrirter Salpetersäure eine intensiv kirschrothe Färbung eintrat.

Die mineralsauren Salze des o-Tolylglycins sind äusserst labile Verbindungen im Gegensatze zu den Metallsalzen, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen.

Auf die Bildung eines salzsauren Salzes deutet die Leichtlöslichkeit des o-Tolylglycins in verdünnter Salzsäure; dagegen krystallisirt das letztere leicht und unverändert aus verdünnter Schwefelsäure wieder aus. Beim Versetzen dieser

Lösungen mit verdünnter Salpetersäure fällt ein wohlcharakterisirtes, in seideglänzenden Schüppchen krystallisirendes schwerlösliches Nitrat, das zur Befreiung von Mutterlauge mit verdünnter Salpetersäure zu waschen ist, da es seinen Gehalt an Salpetersäure unter Verlust seines krystallinischen Gefüges an Wasser abgiebt. Da dieses Salz beim Stehen über Schwefelsäure noch vor dem völligen Trocknen sich theilweise zersetzt, konnte seine Zusammensetzung nicht controllirt werden.

Die Metallsalze des o-Tolylglycins lassen sich ohne bemerkbare Zersetzung mit Wasser eindampfen. Die Alkalisalze sind leicht löslich, aber das Kalksalz fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung des o-Tolylglycins mit Chlorcalcium auch aus verdünnter Lösung in feinen Nadeln. Im Gegensatze zu der Angabe von Mauthner und Suida[1]), die das Salz durch Digeriren von o-Tolylglycin mit Kalkbrei dargestellt haben, fand ich dasselbe getrocknet in Alkohol sehr leicht löslich. Diese Lösung konnte ich noch stark concentriren, ohne dass das gelöste Salz sich wieder abschied; sie erstarrte aber augenblicklich auf Zusatz von etwas Wasser.

Auch fand ich, dass das im Vacuum getrocknete Salz bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° seine 3 Mol. Krystallwasser abgiebt, während Mauthner und Suida Zerfall angeben. Ich fand nach 6stündigem Erhitzen 12,6 % an Stelle der für 3 aq. berechneten 12,8 % Gewichtsverlust. Freilich tritt schon bei 110° ziemlich rasch Verharzung ein. Ich habe wegen der abweichenden Beobachtungen die Zusammensetzung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes durch eine Kalkbestimmung controllirt und 13,49 % an Stelle der berechneten 13,27 % CaO gefunden.

Bei der Destillation des Kalksalzes entsteht reines o-Toluidin vom Siedep. 197° in ziemlich glattem Process.

Durch Sättigen eines Breies von o-Tolylglycin und Alkohol mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, Warmstellen, Einengen, Fällen der Lösung mit wässrigem Ammoniak und Destilliren des abgeschiedenen Oels erhielt ich den Aethylester des o-Tolylglycins als eine bei 280° unc. siedende Flüssigkeit

[1]) Monatshefte f. Chem. 11, 877.

von eigenthümlichem Geruch. Beim Stehen erstarrte dieselbe theilweise in grossen durchsichtigen Krystallen, die abgepresst und mit Petroläther gewaschen, den Schmelzp. 26° hatten. Bischoff und Hausdörfer haben den Ester nur als Flüssigkeit gekannt. Entsprechend seinem stärker basischen Charakter ist derselbe nicht wie Phenylglycinester aus salzsaurer Lösung mit Wasser fällbar, scheidet sich aber beim Sättigen dieser Lösung mit Ammoniak aus.

Mit einem Molekül Natriumäthylat in alkoholischer Lösung eingeschlossen erhitzt, oder aus dem Oelbade zur Trockne gedampft, giebt der Ester ein sodalösliches merkwürdiges Produkt, das von anderer Seite näher untersucht werden soll, ebenso das aus Phenylglycin in gleicher Weise gewonnene Produkt von etwa gleichen Eigenschaften und der Zusammensetzung $C_{\cdot}\,H_{10}O_2N$.

Während o-Tolylglycin von Chlor sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung zerstört wird, gelingt eine glatte Chlorirung, wenn man das Gas auf in rauchender Salzsäure suspendirtes o-Tolylglycin einwirken lässt. Das letztere löst sich bei diesem Process und die Lösung gesteht beim Verdünnen mit Wasser zu einem Krystallbrei, da das gebildete Produkt — Dichlor-o-Tolylglycin — in verdünnter Salzsäure nur noch schwer löslich ist. Aus verdünntem heissem Alkohol erhält man Nadeln vom Schmelzp. 160°—162°. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt dasselbe Ströme von Kohlensäure, um glatt in das bei 258°—259° siedende Dichlormethyl-o-Toluidin überzugehen, dessen salzsaures Salz in wohlausgebildeten, schief abgestutzten Prismen, dessen Platindoppelsalz aus salzsaurer Lösung in feinen gelben Nadeln krystallisirt.

0,3391 Grm. des basischen Oels lieferten 0,5030 Grm. AgCl, entsprechend 0,1244 Grm. oder 36,70 % Cl. Berechnet für $C_8H_9Cl_2N$: 37,37 % Cl.

0,2985 Grm. Platindoppelsalz gaben beim Glühen 0,0735 Grm. metallischen Rückstand, entsprechend 24,62 % Pt. Berechnet für $(C_8H_7Cl_2CH_3NH.CH_3HCl)_2PtCl_4$: 24,91 % Pt.

Die vorstehenden gelegentlichen Beobachtungen können immerhin als ein Beitrag zur Charakterisirung des o-Tolylglycins gelten. Sie zeigen das letztere als eine leicht zugängliche Substanz mit ausgesprochenen, zum Theil auffallenden

Eigenschaften, eröffnen die Aussicht auf eine neue Körperklasse (die Produkte der Einwirkung von Alkoholaten auf Glycine) und weisen das o-Tolylglycin als zur Zeit bequemstes Ausgangsmaterial für das Methyl-o-Toluidin nach: ein Darstellungsverfahren, das, wie der noch leichtere Zerfall des Dichlor-o-Tolylglycins lehrt, sich mit Vortheil auch auf die Gewinnung von Substitutionsprodukten des Methyl-o-Toluidins anwenden lässt.

Gossypol, ein Bestandtheil der Baumwollsamen;

von

L. Marchlewski. [1])

Die Baumwollsamen werden bekanntlich gegenwärtig in grossen Mengen behufs Darstellung eines werthvollen Oeles verarbeitet. Neben dem Oel enthalten die Samen unter Anderem beträchtliche Mengen von Stärke, ein Kohlenhydrat Gossypose[2]) oder Melitriose genannt, welches bekanntlich eine grosse Rolle in der interessanten Hypothese der Stärkeconstitution von Scheibler und Mittelmeyer[3]) spielt, sodann Betain[4]), und schliesslich eine phenolartige Substanz, deren nähere Erforschung ich mir zur Aufgabe machte.

Behufs Gewinnung des Oeles und des in ihm gelösten phenolartigen Körpers werden die Samen gemahlen und gepresst, und das Rohöl mit Natronlauge unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln behandelt. Der phenolartige Körper, dem ich den Namen Gossypol geben möchte, wird von der Natronlauge aufgenommen und fällt aus der Lösung stark mit Fettsäuren und seinen eigenen Oxydationsprodukten verunreinigt auf Zusatz von Salzsäure heraus. Dieses Rohprodukt

---

[1]) Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.
[2]) Dies. Journ. [2] 29, 351.
[3]) Ber. 1893.
[4]) Dies. Journ. [2] 30, 32.

besitzt in der Regel eine sehr dunkle Farbe, und es glückt nur unter Anwendung von viel Geduld und Mühe, das Gossypol in einigermassen reinem Zustande zu gewinnen, und diesem Umstande schreibe ich die Thatsache zu, dass, obwohl der Körper Privatmittheilungen gemäss sehr häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, derselbe niemals vorher in reiner Form isolirt werden konnte. — Das Verfahren, dessen ich mich bediente und das in der Regel zu einem wohl krystallisirten Produkt führte, ist principiell sehr einfach. Das Rohprodukt, wie ich es von einer englischen Oelfabrik erhielt und welches bereits einem Reinigungsprocesse unterworfen war (derselbe bestand in der Entfernung der grössten Menge der beigemengten Fettsäuren in Form ihrer Kalksalze) wird mit Aether extrahirt. In Lösung geht Gossypol, seine Oxydationsprodukte, welche der Lösung eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe verleihen, und wahrscheinlich auch noch mehr oder weniger bedeutende Mengen von Verunreinigungen. Diese Lösung wird verdunstet; es hinterbleibt eine dunkelbraune sich klebrig anfühlende Masse, die alsdann portionsweise in in siedenden Eisessig eingetragen wurde. Sobald Lösung erfolgte, wurde von einem geringen Rückstand abfiltrirt und erkalten gelassen. Nach einigem Stehen scheidet sich eine amorphe, dunkelbraun gefärbte Masse ab, die wiederum in Eisessig gelöst wurde. Nach 4—5maligem Wiederholen dieser Proceduren erhält man schliesslich mikroskopische Krystalle, die dunkelbraun gefärbt sind und das noch sehr unreine Gossypol darstellen.

Die weitere Reinigung wird am besten wie folgt bewerkstelligt. Man löst die erwähnte krystallinische Masse in siedendem Alkohol und setzt zu der dunkelbraunen Lösung 50 procent. Essigsäure hinzu, und zwar so lange, bis sich eine bleibende Trübung bemerklich macht. Ist diese eingetreten, so wird die Lösung wiederum zum Sieden erhitzt und filtrirt. Nach einigem Stehen scheiden sich dann Krystalle ab, die im Vergleich zu den vorigen bedeutend heller erscheinen. Wiederholt man diesen Process 5—6 Mal, so erhält man schliesslich ein gelbes, glänzendes Produkt schön krystallisirt. Viele Versuche, das Gossypol ganz farblos zu erhalten, führten nicht zum Ziele, es scheint demnach, dass die Gelbfärbung dem

Körper eigenthümlich ist, obwohl das nicht als sichergestellt anzusehen ist.

Die oben beschriebene, ziemlich mühevolle und zeitraubende Procedur kann, im Falle ein weniger dunkel gefärbtes Rohprodukt vorliegt, etwas vereinfacht werden. Solche Präparate können sofort einige Mal aus Eisessig krystallisirt und sodann aus Mischungen von Alkohol und verdünnter Essigsäure, wie oben beschrieben, weiter gereinigt werden. Ich versuchte natürlich auch in diesem Falle die altbekannte, häufig vortreffliche Dienste leistende Methode der Reinigung mittelst essigsaurem bezw. basisch essigsaurem Blei anzuwenden. Es zeigte sich jedoch sofort, dass die Methode hier gar keinen Werth besitzt, und zwar aus dem Grunde, weil der entstandene Bleilack weder durch Schwefelwasserstoff noch Schwefelsäure gespalten werden kann.

Zusammensetzung des Gossypols.

Gossypol enthält keinen Stickstoff, scheint also mit den von Schunck aus roher Baumwolle isolirten braunen Farbstoffen nicht verwandt zu sein. Ich habe eine grosse Anzahl von Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt. Die Proben wurden, wie unten bei den verschiedenen Reihen von Analysen mitgetheilt, bei verschiedenen Temperaturen getrocknet. Es scheint jedoch, dass nur diejenigen Werthe zur Aufstellung einer Formel benutzt werden können, welche für Proben erhalten wurden, die nur über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum während mehrerer Tage getrocknet worden waren. Die bei höheren Temperaturen getrockneten Präparate veränderten sich etwas: ihre Farbe wurde dunkler und ihr Schmelzpunkt sank.

Analysen von bei 125°—130° getrockneten Proben:

Darstellung A.

1. 0,1037 Grm. gaben 0,2666 Grm. CO_2 und 0,0601 Grm. H_2O.
2. 0,1090 Grm. gaben 0,2802 Grm. CO_2 und 0,0616 Grm. H_2O. Aschengehalt 0,38 %.

Darstellung B.

3. 0,1027 Grm. gaben 0,2617 Grm. CO_2 und 0,0573 Grm. H_2O.
4. 0,1096 Grm. gaben 0,2788 Grm. CO_2 und 0,0591 Grm. H_2O. Aschengehalt 0,48 %.

Analysen von bei 115° getrockneten Proben.

Darstellung C.

5. 0,1175 Grm. gaben 0,2925 Grm. CO_2 und 0,0632 Grm. H_2O.
6. 0,1157 Grm. gaben 0,2869 Grm. CO_2 und 0,0607 Grm. H_2O.

Darstellung D.

7. 0,1132 Grm. gaben 0,2838 Grm. CO_2 und 0,0565 Grm. H_2O.
8. 0,1384 Grm. gaben 0,3356 Grm. CO_2 und 0,0687 Grm. H_2O.
   Aschengehalt 0,26 %.

Darstellung E.

9. 0,1412 Grm. gaben (nach Messinger's Verfahren) 0,3557 Grm. CO_2.
   Aschengehalt 0,28 Grm.

Proben, getrocknet über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum.

Darstellung F.

10. 0,1500 Grm. gaben 0,3659 Grm. CO_2 und 0,0816 Grm. H_2O.
11. 0,1503 Grm gaben 0,3656 Grm. CO_2 und 0,0837 Grm. H_2O.
    Aschengehalt = 0.

Darstellung G.

12. 0,2512 Grm. gaben 0,6119 Grm. CO_2 und 0,1377 Grm. H_2O.
    Aschengehalt = 0.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

	1	2	3	4	5
C	70,4 %	70,4 %	69,9 %	69,7 %	67,9 %
H	6,5 „	6,3 „	6,2 „	5,9 „	6,0 „

	6	7	8	9	10	11	12
C	67,8 %	68,6 %	68,7 %	68,8 %	66,5 %	66,3 %	66,4 %
H	5,8 „	5,6 „	5,7 „	—	6,0 „	6,2 „	6,1 „.

Die drei letzten Werthe für C und H scheinen mir die zuverlässigsten zu sein. Aus denselben lassen sich folgende Formeln berechnen: $C_{13}H_{14}O_4$ und $C_{32}H_{34}O_{10}$, welche verlangen:

66,7 % C und 66,4 % C
6,0 „ H und 5,9 „ H.

Die Formel $C_{13}H_{14}O_4$ wird sich wohl als die richtige ergeben. Dieselbe wird jedoch nur mit Vorbehalt angeführt, da es bis jetzt nicht gelirgen wollte, ein krystallisirtes Derivat des Gossypols herzustellen, dessen Analyse eine Controlle ermöglichen würde.

Eigenschaften des Gossypols.

Gossypol stellt eine schön krystallisirte, gelb gefärbte Substanz dar. Ohne Vergrösserungsgläser betrachtet, machen die Kryställchen den Eindruck von goldschimmernden Schuppen, erscheinen aber mit der Lupe oder unter dem Mikroskop betrachtet, als wohl ausgebildete, an den Enden zugespitzte platte Prismen. Der Schmelzpunkt liegt beim schnellen Erhitzen bei 188°. Proben, die bei 125°—130° getrocknet wurden, schmolzen bei 179°—180°. Gossypol löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Aceton und Eisessig; unlöslich ist es in Wasser. Schwefelsäure (concentrirte) nimmt es mit prachtvoll kirschrother Farbe auf und muss demnach die Rothfärbung von unreinen Baumwollölen, welche mit Schwefelsäure hervortritt, auf Gossypol zurückgeführt werden. Das Spectrum der Lösungen des Gossypols zeigt keine charakteristischen Merkmale.

In Alkalien löst sich Gossypol sehr leicht auf. Die Lösungen sind im ersten Moment gelb. Nach kurzer Zeit wird aber die Farbe prächtig violett, dann verblasst die Farbe allmählich und bleicht beim längeren Stehen gänzlich aus. Die erwähnten Farbenreactionen haben ihren Grund zweifelsohne in Oxydationsvorgängen, denn setzt man zu einer frisch bereiteten alkalischen Lösung des Gossypols etwas Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so wird die Farbe sofort violett und nach längerem Einwirken des Oxydationsmittels verschwindet sie dann gänzlich. Dieses Verhalten des Gossypols erklärt die Thatsache, warum die von der Fabrik gelieferten Rohprodukte so sehr verunreinigt sind und verhältnissmässig wenig reine Substanz liefern. — Die ammoniakalische Lösung des Gossypols ist beständiger als die alkalihaltige.

Alkalische Lösungen des Gossypol reduciren Fehling's Reagens wie auch ammoniakalische Silbernitratlösung.

Die alkoholische Lösung giebt mit Ferrichlorid eine dunkelgrüne Färbung, welche auf Zusatz von Alkalien dunkel rothbraun wird. Neutrales, wie auch basisches Bleiacetat erzeugen in der alkoholischen Lösung des Gossypols dunkelgelbe Fällungen, welche, wie bereits erwähnt, weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelsäure zersetzt werden können.

Die kirschrothe schwefelsaure Lösung kann bis ca. 150° ohne Veränderung erhitzt werden, bei 180° findet vollständige Verkohlung statt.

Brom zu einer ätherischen Lösung des Gossypols zugesetzt, wirkt auf dasselbe bromirend wie auch oxydirend ein. Es entwickelt sich hierbei Bromwasserstoff. Wird die ätherische Lösung verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt, so bildet sich eine gelbgrüne Fällung, die das Reactionsprodukt vorstellt, aber bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, und die erhaltene Lösung zeigt die beim Gossypol beobachteten Farbenveränderungen nicht mehr. Salpetersäure, kalt und concentrirt angewandt, wirkt auf das Gossypol principiell analog wie Brom. Das Reactionsprodukt hat unerquickliche Eigenschaften und ist schwierig zu reinigen.

Alkoholische Lösungen des Gossypols färben Eisenbeizen grau an. Weit mehr ausgesprochene Färbeeigenschaften besitzt das Oxydationsdrodukt des Gossypols in alkalischer Lösung durch Luft; die Oxydation muss sehr vorsichtig ausgeführt werden, da sonst leicht Ueberoxydirung eintritt, deren Folge die Entstehung von Produkten ist, die keine gefärbten Lacke mehr bilden. Baumwolle, die mit einer Gossypollösung behandelt wurde, beizte sich in gewissem Grade, indem sie nach dieser Behandlung basische Farbstoffe zu fixiren vermochte.

Das Verhalten des Gossypols Alkalien gegenüber deutet bereits darauf hin, dass wir es mit einer phenolartigen Substanz zu thun haben. Der Phenolcharakter kommt auch in der Fähigkeit des Gossypols, ein Acetyl- und Benzoylderivat zu liefern, zum Vorschein. Das Acetylderivat, nach der Liebermann'schen Methode dargestellt, bildet ein beinahe weisses, in organischen Solventien äusserst leicht lösliches Pulver, welches keine Anzeichen von Krystallstructur besitzt. Das Benzoylderivat, nach der Baumann-Schotten'schen Methode dargestellt, besitzt ähnliche Eigenschaften.

Gossypol ist kein Glucosid. Wird eine schwefelsaure Lösung desselben 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann die Lösung in Wasser gegossen und der erhaltene Brei 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, so

bekommt man nach dem Erkalten und Filtriren des abgeschiedenen Gossypols ein Filtrat, welches keinen Zucker enthält. Das Gossypol selbst wird hierbei zu einem kleinen Theil in eine schmierige Substanz umgewandelt.

Gossypol enthält aller Wahrscheinlichkeit nach keine Alkyloxygruppen. Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf hohe Temperaturen, so verwandelt es sich in eine dunkle, fast schwarz gefärbte Substanz, und beim Oeffnen des Rohres ist kein Druck wahrzunehmen — ein Zeichen, dass Chlormethyl oder Chloräthyl jedenfalls nicht abgespalten wurde.

Um über die Rolle der einzelnen Sauerstoffatome des Gossypols wenigstens annähernd Aufschluss zu erhalten, wurde das Bleisalz desselben analysirt. Man bekommt es leicht anscheinend rein, wenn man alkoholische Lösungen des Gossypols und Bleiacetats zusammengiesst, den gebildeten Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol, später mit Wasser wäscht und im Exsiccator trocknet. Die Zusammensetzung dieses Bleisalzes stimmt auf die Formel $C_{13}H_{12}O_4Pb$.

0,2024 Grm. gaben 0,2672 Grm. CO_2 und 0,0549 Grm. H_2O.
0,3452 Grm. gaben 0,1764 Grm. PbO.

	Berechnet:	Gefunden:
C	35,5 %	36,00 %
H	2,7 „	3,01 „
PbO	50,8 „	51,10 „.

Danach enthielte Gossypol 2 Hydroxylgruppen. Sollte es mir gelingen, grössere Quantitäten des Gossypols in hinreichend reinem Zustande zu erhalten, so werde ich nicht verfehlen, diesen interessanten Körper einem gründlichen Studium zu unterwerfen und die erhaltenen Resultate an dieser Stelle mitzutheilen.

Manchester, im Mai 1899.

Zur Chemie des Chlorophylls;

von

L. Marchlewski.

Im Anschluss an meine zwei vorherigen[1]) Notizen bezüglich der Chemie des Chlorophylls, bin ich heute leider genöthigt, auf einen Aufsatz des Herrn Kohl[2]) einzugehen, unter dessen Leitung die merkwürdigen Arbeiten des Herrn Bode auf diesem Gebiete ausgeführt waren. Ich thue dies nur mit Widerstreben, denn wenn ich auch, wie mir scheint mit Recht, den Beschluss fasste, die Entstellung des wenigen thatsächlich Richtigen, das wir auf dem Gebiete der Chlorophyllchemie erworben haben, zu bekämpfen, so habe ich mir doch niemals träumen lassen, dass heutzutage eine ähnliche „Controlle" von Arbeiten Anderer, wie die des Herrn Kohl, überhaupt möglich sein könnte.

Der Aufsatz des Herrn Kohl hat mit den ältesten Arbeiten auf dem Chlorophyllgebiet die schlagendste Aehnlichkeit. Er begnügt sich, in der gemüthlichen Art, durch Zusammenbringen von Chlorophyllösungen mit verschiedenen Reagentien, Lösungen von neuen Eigenschaften zu schaffen und durch Prüfung der spectroskopischen Eigenschaften Schlüsse zu ziehen, deren Annahme durch die wissenschaftliche Welt er zuversichtlich zu erwarten scheint. Ich habe keineswegs die Absicht, die ganze Kohl'sche Arbeit einer Kritik zu unterziehen; dies wäre wohl verfehlt; ich begnüge mich einzig und allein mit der Beleuchtung derjenigen Aeusserungen des Verfassers, welche sich unmittelbar auf Behauptungen beziehen, die von Schunck und mir gefällt worden sind. Um dem Leser aber auch hier schon eine Probe davon zu geben, was er von Herrn Prof. Dr. Kohl's Arbeit zu erwarten hat, so führe ich an, dass nach den experimentellen Befunden dieses Autors ein Alkalisalz des Alkachlorophylls durch Essigsäure nicht angegriffen wird, bezw. dass Alkachlorophyll nicht in Freiheit

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 330; 59, 22.

[2]) Botanisches Centralbl. 19, 417.

gesetzt wird. Es werden also hierdurch die übereinstimmenden Angaben von Hansen, Tschirch, Schunck und mir einfach auf den Kopf gestellt. Und um zu diesem eigenthümlichen Schlusse zu gelangen, hat Herr Kohl 3 Jahre gebraucht, während die Unrichtigkeit derselben von einem seiner jüngsten Praktikanten mit Hülfe des von mir früher angegebenen kleinen Experimentes im Laufe von 3 Minuten mit absoluter Sicherheit demonstrirt werden kann.[1])

Nachdem Herr K. auf den ersten 5 Seiten seine Erfahrungen über Alkachlorophyll niedergelegt hat, gelangt er plötzlich zu dem folgenden Satz: „Da es mir, wie vorn bereits zum Ausdruck gebracht, darauf ankam, die zahlreichen Widersprüche in den Angaben Marchlewski's über das Schunck'sche[2]) Phyllotaonin aufzuklären, wurde ein Theil dieser wässrigen Lösung von reinem (?) Salzsäurechlorophyll (?) mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und dann bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet. Nach den Angaben (!) von Marchlewski soll sich hierbei der entsprechende Alkyläther des Phyllotaonins bilden.“ Diese angeblich von mir herstammende Angabe hat Herr Kohl nicht bestätigen können, wie auch gar nicht anders zu erwarten, denn eine solche Behauptung habe ich niemals geäussert, und im Gegentheil immer betont, dass, während Chlorophyll durch Chlorwasserstoffbehandlung in der Kälte nur Phylloxanthin und Phyllocyanin liefert, Alkachlorophyll allein die Aether des Phyllotaonins giebt, woraus zu schliessen ist, dass Alkachlorophyll und Chlorophyll verschiedene Dinge sind.

Nachdem K. diese angebliche Behauptung glücklich bekämpft hat, wendet er sich der eigentlichen Phyllotaoninätherdarstellungsmethode zu, er behandelte also Alkachlorophyll in alkohol-alkalischer Lösung mit Chlorwasserstoff.[3]) Er erhielt hierbei nicht die gewünschten Aether. Nach der Behandlung,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 59, 28 u. 29.

[2]) Schunck's Name wird von K. immer Schunk geschrieben.

[3]) An einer anderen Stelle wollte er angeblich den Schunck'schen Angaben gemäss Phyllotaonin aus alkoholischen Chlorophyllösungen einfach durch Salzsäurewirkung herstellen! Das 3jährige Studium der Chlorophyllfrage hatte evident bei Herrn K. nur die Folge, alles von Schunck und mir Gesagte bunt durcheinanderzuwerfen.

deren sich Alkachlorophyll und Phylloxanthin unter den Händen der Herren Kohl und Bode zu erfreuen hatten, wundert mich dieses negative Resultat nicht; was aber jedem recht sonderbar vorkommen muss, ist die folgende Erklärung des Misslingens dieser Versuche.

„Da Chlorophyll in Verbindung mit Magnesium in der Pflanze enthalten ist und ein Magnesiumsalz des Chlorophylls, abgesehen von der Löslichkeit bei Einwirkung von Salzsäure, sich kaum anders verhält als ein Kaliumsalz, so durfte man auch nicht die Entstehung eines neuen Körpers erwarten, wenn man Salzsäure auf die Lösung eines Kaliumsalzes des Chlorophylls wirken lässt.“ Mit anderen Worten: die von Schunck und später von Schunck und mir studirten Körper fallen in das Bereich der Phantasie, sie haben überhaupt niemals existirt. Glücklicherweise ergiebt sich diese Interpretation nur aus Sätzen des Herrn Kohl und kann verschmerzt werden. Hätte Herr K. in seine Experimentirkunst kein zu grosses Vertrauen gehabt und sich an uns mit der Bitte um eine Probe der in Frage stehenden Körper gerichtet, so würde er die vorliegende Beleuchtung seiner Erstlingsarbeit auf dem Gebiete der Chlorophyllchemie sich selbst und mir erspart haben. Wie ich bereits früher bemerkte, haben wir Aethylphyllotaonin verschiedenen Forschern zur Verfügung gestellt, hier möchte ich noch erwähnen, dass ich auch Herrn Prof. H. Landolt (Berlin) vor einiger Zeit eine Probe dieses Körpers zusandte.[1])

Auf die weiteren Speculationen des Herrn. K. bezüglich des Phyllotaonins brauche ich nicht weiter einzugehen, er hat dasselbe, wie er selbst zugiebt, niemals in den Händen gehabt, und ich spreche ihm die Berechtigung, sich über dasselbe zu äussern, rundweg ab.

Die Citirung eines Satzes mag hier jedoch noch stattfinden, da derselbe sich auf die früher von mir discutirte Phylloxanthinfrage bezieht und die eigenartige Schlussfolgerungsweise des Herrn K. demonstrirt:

„Aus unseren gemeinschaftlichen Beobachtungen (Kohl's und Bode's, es thut mir leid, früher nur Herrn B. für dieselben

[1]) Ueber Phyllotaonin und Aethylphyllotaonin als Sensibilisatoren berichtet Eberhardt im Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik 1898.

verantwortlich gemacht zu haben. L. M.) ergiebt sich, dass das Phylloxanthin als Chlorophyllderivat gestrichen werden muss, womit im Einklang steht die Art, wie Schunck und M. neuerdings Phylloxanthin in Phyllocyanin umzuwandeln vermochten."

Wo sind nun die „zahlreichen" Widersprüche in meinen Arbeiten, auf die Herr K. hinzudeuten versprach und deren Anwesenheit von Herrn Bode angekündigt wurde? Einen derselben haben wir bereits kennen gelernt, er entpuppte sich als Produkt der Imagination des Herrn K. selbst. Einen anderen findet er in meiner Beschreibung des Aethylphyllotaonins; ich sagte einmal, die Lösungen desselben sind graublau (neuerdings habe ich auch den Ausdruck „stahlgrau" benutzt), dann, dass dieselben purpurfarbig sind. Obwohl ich nicht die Pretension habe, mit aller Genauigkeit eine Mischfarbe in Worten zu beschreiben, so muss ich hier doch hervorheben, dass in den beanstandeten Beschreibungen nichts Widersprechendes ist; im durchfallenden Licht sind die Lösungen stahlblau, stahlgrau oder graublau[1]), während im auffallenden Lichte dicke Schichten derselben purpurn erscheinen. Ich habe früher im Interesse des „guten Namens" der modernen wissenschaftlichen Polemik gehofft, dass die von Bode angekündigten, von Kohl angeblich in meinen Schriften über Chlorophyll entdeckten Widersprüche anderer Natur sind als der, auf den Bode hindeutete. Ich habe mich darin getäuscht; der Lehrer hat den Schüler nicht nur in dem Mangel an Geschick, einfache Versuche richtig auszuführen, weit übertroffen, sondern auch eine geradezu leichtsinnige Behandlung von Arbeiten Anderer an den Tag gelegt.

Dieser ersten Produktion des Herrn Kohl auf dem Gebiet des Chlorophylls soll ein „Studium" des Phylloporphyrins folgen!

Obwohl ich nicht zu befürchten habe, dass meine weiteren Arbeiten irgendwie mit denen des Herrn Kohl collidiren werden, so möchte ich hier doch mittheilen, dass ich demnächst meine Erfahrungen über den Abbau des Phyllopor-

[1]) Ein röthlicher Stich lässt sich übrigens auch nicht verkennen.

phyrins und über einige seiner Abkömmlinge, über die Benzoylirung des Alkachlorophylls, sowie über Phyllocyanin auch an dieser Stelle mittheilen werde. Die über Phylloporphyrin früher gemachten Angaben wurden einer Revision unterworfen und in allen Stücken bestätigt gefunden. Eine Ergänzung mag schon hier stattfinden. Es wurde angegeben, dass, während Phylloporphyrin in salzsaurer Lösung nur 3 Bänder zeigte (im weniger brechbaren Theil des Spectrums), die schwefelsaure Lösung 4 Bänder aufwies. Dies ist nur zum Theil richtig; auch die conc. schwefelsaure Lösung zeigt anfänglich nur 3 Bänder, nach längerem Stehen findet aber eine Veränderung statt, die vier früher angegebenen Bänder kommen dann zum Vorschein. Nach noch längerem Stehen nimmt die Lösung eine grünliche Farbe an.

Schliesslich möchte ich einen Satz meiner letzten Abhandlung genauer präcisiren. Ich sagte dort (S. 29), dass man, um den Unterschied zwischen Chlorophyll, Phyllocyanin und Alkachlorophyll zu beobachten, die alkoholischen Lösungen dieser 3 Körper zum Sieden erhitzen und hierauf mit Salzsäure behandeln solle. Der Ungeübte mag in dieser Weise zum Irrthum geführt werden, da die Anwesenheit von Salzsäure das Phyllocyaninspectrum bekanntlich beeinflussen kann und da bei längerer Einwirkung von Salzsäure auf Phyllocyanin in der Wärme letzteres einer Umwandlung unterliegt. Man verfahre demnach besser in der Art, dass man nach dem Aufkochen und Zusetzen von einer minimalen Menge Salzsäure die Lösungen in Wasser giesst und dann mit Aether extrahirt. Die spectroskopische Prüfung der ätherischen Lösungen wird dann ergeben, dass Chlorophyll in Phyllocyanin verwandelt wurde (wahrscheinlich sind auch Spuren von Phylloxanthin vorhanden), dass Phyllocyanin unverändert blieb, und dass schliesslich Alkachlorophyll in Aethylphyllotaonin (dem allerdings unter Umständen gefärbte Verunreinigungen beigemischt sein können) übergegangen ist.

Manchester, im Mai 1899.

Ueber die Ersetzung des Natriums im Natriumphenylsulfonessigester durch Alkyle;

von

Arthur Michael.

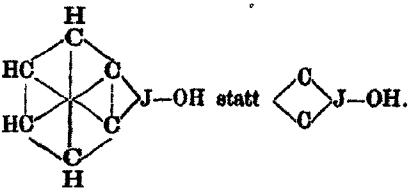
Die Ausführbarkeit der von Corney, resp. Palmer und mir[1]) entdeckten Methode zur Synthese von Homologen des Sulfonesters ist von R. Otto und A. Rössing[2]) bestritten worden und, obwohl ich[3]) einen Theil der Versuche wiederholte, wollte es doch diesen Chemikern[4]) nicht gelingen, solche Synthesen auszuführen. Da wir vermittelst der Methode das Propylphenylsulfon darstellten und der gleiche Körper auf zwei verschiedenen Wegen später von Otto[5]) gewonnen wurde, so schien es kaum möglich, dass man an der Richtigkeit unserer Versuche zweifeln könnte, indessen findet sich eine solche, offenbar unrichtige Behauptung in einem verbreiteten Lehrbuch.[6]) Ich habe daher Herrn R. L. Burbank veranlasst, unsere früheren Versuche mit Phenylsulfonessigester zu wiederholen, wobei die angegebenen Resultate bestätigt wurden. Hervorzuheben ist, dass man zur Ausführung der Synthesen am besten das Natriumäthylat zu einer Lösung des Sulfonesters in warmem absolutem Alkohol hinzufügt. Herr Burbank hat, zur weiteren Bestätigung der Methode, Homologe auf gleiche Weise aus Paratolylsulfonessigester dargestellt, und wird später über diese Versuche berichten.

Berichtigungen.

Bd. 59 Seite 195 Zeile 18 von unten lies Zersetzungspunkt statt Zersetzungsprodukt.

Seite 195 Zeile 14 von unten lies Jodjodidchloriddiphenylsulfon statt Joddiphenyljodidchlorid.

Seite 199 Zeile 2 von oben lies



statt

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 5, 183; 7, 65. [2]) Ber. 22, 1447.
[3]) Das. 23, 669. [4]) Das. 23, 1647. [5]) Das. 21, 998.
[6]) Richter, org. Chem., neu bearbeitet von R. Anschütz, 2, 126.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

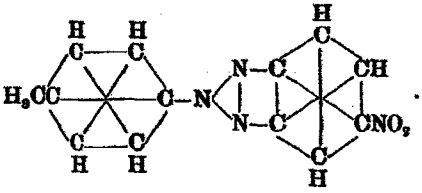
CXCII. Ueber p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol, sowie über Pikryl- und o-p-Dinitrophenyl-as-m-Xylylhydrazin und Derivate derselben;

von

C. Willgerodt und Hermann Klein.

I. p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol und Derivate desselben.

1. p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol der Formel



Das p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol obiger Formel ist bereits von dem einen von uns im Verein mit Otto Mayer im Jahre 1889 erhalten.[1]) Die Darstellung desselben ist indessen von uns durch eine Reihe von Versuchen wesentlich verbessert worden.[2]) — Die beste Ausbeute an p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol erhielten wir, wenn wir zu einer alkoholischen Lösung von 20 Grm. (1 Mol.) salzsaurem Tolylhydrazin 10,6 Grm. (1 Mol.) saures kohlensaures Natron in fester Form hinzufügten und das Gemisch so lange kochten, bis keine Kohlensäure mehr entwich; sobald dies der Fall war, wurde eine alkoholische Lösung von 25,5 Grm. (1 Mol.) α-Dinitrochlorbenzol zugegossen, kurze Zeit gekocht und dann ein zweites Molekül saures kohlensaures Natron im Betrage von 10,6 Grm. eingetragen und am Rückflusskühler gekocht. Nach 20—30 Minuten ist die Umsetzung vollendet, was sich an dem Ausscheiden einer bestimmten Krystallmasse erkennen lässt. Nach dem Erkalten und kurzem Stehen des Reactionsgemisches kann man die Mutterlaugen von den abgeschiedenen Krystallen

[1]) Otto Mayer, Freiburger Inaug.-Dissert. 1889.

[2]) Hermann Klein, Berner Inaug.-Dissertation vom Jahre 1896, S. 41—43 incl.

abgiessen, letztere mit Wasser auskochen und in Alkohol auflösen. Aus einer solchen Lösung scheidet sich dann das p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol in Form gelber Nadeln ab, die nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 165°—166° zeigen.

2. p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol, $H_3C.C_6H_4.N_3:C_6H_3(NH_2)$.

Das p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol entsteht durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinnchlorür.

Zum Zweck der Amidirung vereinige man in einem Kolben 8 Grm. (1 Mol.) p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol, 25,2 Grm. (4 Mol.) reines Zinnchlorür, 50 Grm. conc. Salzsäure und 250 Ccm. Alkohol und koche das Gemisch 20—25 Minuten lang am Rückflusskühler. Die Lösung wird während des Kochens nach und nach vollkommen klar, sie ist hellgelb gefärbt und zeigt schliesslich eine ganz schwache grünliche Fluorescenz. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich aus ihr das Zinndoppelsalz der entstandenen Base zum Theil in bräunlichen Flocken ab, zum Theil dagegen bleibt es in Lösung. Zur Gewinnung der freien Base versetze man das gesammte Reactionsgemisch so lange mit Natronlauge, bis eine bleibende alkalische Reaction eintritt und die braune Farbe der Lösung in eine hellgelbe übergeht; hierauf verdünne man mit viel Wasser. Die Base scheidet sich, so gearbeitet, fest ab und bildet einen dicken, gelblichen Niederschlag; dieselbe ist abzufiltriren, auszuwaschen, in Alkohol zu lösen und umzukrystallisiren, wodurch sie von einem anhängenden Rückstande befreit werden kann. Die alkoholische Lösung der Base erscheint braun und zeigt eine tief dunkelblaugrüne Fluorescenz. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols aus Alkohol stellt es für gewöhnlich gelbe Blättchen dar, die den Schmelzp. 212°—213° zeigen; dasselbe Resultat wurde auch dann erhalten, wenn die alkoholischen Lösungen mit Thierkohle gekocht wurden; nur einmal wurde die Base aus einer nicht mit Thierkohle gekochten alkoholischen Lösung in Form schwach grün gefärbter, seideglänzender Nadeln gewonnen, die denselben Schmelzpunkt zeigten und die, wie durch Analysiren bewiesen wurde, dieselbe Zusammen-

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

setzung wie die Blättchen hatten. Die nadelförmige Modification konnte später niemals wieder erzeugt werden.

Beim Analisiren der beiden Modificationen wurden folgende Daten gefunden:

Grüne Nadeln:	C = 69,59 %,	H = 5,50 %
Gelbe Blättchen:	C = 69,51 „	H = 5,69 „
Berechnet auf $C_{13}H_{12}N_4$:	C = 69,64 „	H = 5,36 „.

Eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols ist die Fluorescenz seiner Lösungen; es harmonirt in dieser Beziehung mit dem Anfangsglied der Classe dieser Basen, mit dem Phenylpseudoazimidoamidobenzol. Merkwürdiger Weise fluorescirt eine Schwefelkohlenstoff-, sowie eine Ligroïnlösung der Base nicht; da sie in Wasser fast unlöslich ist, so ist nur beim Kochen mit demselben eine schwach grünliche Fluorescenz wahrzunehmen.

Die Fluorescenz der Lösungen wird durch Zusatz von Säuren sofort aufgehoben; aus diesem Grunde fluorescirt auch eine Lösung der Base in Eisessig nicht. Durch Kochen mit Thierkohle kann die Fluorescenz der Lösungen nicht beseitigt werden; dieselbe tritt sehr deutlich hervor, wenn man die Gefässe, welche die Lösungen enthalten, auf eine dunkle Unterlage stellt, oder auch dann, wenn man Thierkohle auf die Böden der Gefässe schichtet. Beim Stehen an der Luft werden die fluorescirenden Lösungen immer dunkler und dunkler.

Einen Ueberblick über Löslichkeit, Farbe und Fluorescenz der Lösungen des p-Tolylazimidoamidobenzols geben wir durch die nachfolgende Tabelle.

Tabelle über Löslichkeit, Farbe und Fluorescenz der Lösungen des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols.

Lösungsmittel	Löslich: kalt:	Löslich: heiss:	Farbe der Lösungen:	Fluorescenz der Lösungen:
Aethylalkohol	wenig	schwer	gelb	blaugrün
Methylalkohol	schwer	leichter	gelb	hellgrün
Aethyläther	sehr wenig	schwer	schwach gelb	hellblau
Chloroform	wenig	leicht	gelb	röthlich
Aceton	leicht	leicht	gelb	hellblau
Benzol	sehr wenig	schwer	fast farblos	röthlich violett

Lösungsmittel	Löslich: kalt:	Löslich: heiss:	Farbe der Lösungen:	Fluorescenz der Lösungen:
Ligroïn	nicht	sehr schwer	farblos	keine
Petroläther	nicht	schwer	gelb	violett
Schwefelkohlenstoff	nicht	sehr schwer	gelb	keine
Salzsäure	nicht	nicht	—	—
Schwefelsäure	nicht	nicht	—	—
Salpetersäure	nicht	nicht	—	—
Essigsäure	wenig	sehr leicht	gelb	keine
Wasser	nicht	Spuren	farblos	die heisse Lösung hellgrün

Salze des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols.

1. Salzsaures Salz, $C_{13}H_{12}N_4$, HCl.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung der Base so lange mit Salzsäure versetzt, bis die Fluorescenz verschwindet, darauf auf dem Wasserbade etwas eindampft und stehen lässt, wobei sich das Salz als krystallinisches, graues Pulver abscheidet. Es ist schwer löslich in Wasser, Säuren und Aether, fast unlöslich in Alkohol.

Bei der Chlorbestimmung dieses Salzes wurden 13,28 % statt 13,62 % Chlor gefunden.

2. Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{12}N_4)_2$, $PtCl_6H_2$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base zunächst mit Salzsäure, bis die Fluorescenz verschwindet, und darauf mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz in Form eines gelben Pulvers aus; es wird gereinigt durch Auswaschen mit Alkohol und Wasser.

Beim Analysiren des Doppelsalzes wurden 22,19 % statt 22,66 % Pt gefunden.

3. Schwefelsaures Salz, $C_{13}H_{12}N_4$, H_2SO_4.

Entfluorescirt man die alkoholische Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht eine röthliche Salzlösung, aus der das Salz als schwach rosa gefärbter, dicker Niederschlag ausfällt; nach dem Auswaschen und Trocknen stellt es dagegen ein schmutzig weisses, amorphes Produkt dar.

Bei der Schwefelsäurebestimmung wurden 29,67 % statt 29,81 % SO_4 gefunden.

4. Salpetersaures Salz, $C_{13}H_{12}N_4$, HNO_3.

Das salpetersaure Salz wird in analoger Weise wie die obigen Verbindungen aus der alkoholischen Lösung mit verdünnter Salpetersäure dargestellt; es fällt aus der röthlichen Lösung schmutzig roth aus; nach dem Auswaschen und Trocknen stellt das Salz ein gelbes Pulver dar.

Eine Stickstoffbestimmung dieses Salzes ergab 24,1 % statt 24,8 % Stickstoff.

3. p-Tolylpseudoazimidobenzol, $H_3C.C_6H_4.N_3:C_6H_4$.

Zur Ueberführung des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols in das Tolylpseudoazimidobenzol wurden 5 Grm. der Base unter starkem Kühlen in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit, gelöst in concentrirter, stark gekühlter Schwefelsäure, unter stetem Kühlen und Umrühren versetzt. Die so erhaltene Lösung wurde in gekühlten Alkohol gegossen und etwa eine Stunde lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das Gemenge am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war. Darauf wurde mit viel Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und schliesslich zunächst mit gewöhnlichem und dann weiter mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Bei dieser Destillation geht in die Vorlage ein weisses, flockiges Produkt über. Nach 2—3maligem Umkrystallisiren aus Alkohol war die Verbindung vollständig rein. Das p-Tolylazimidobenzol krystallisirt in langen, weissen, glänzenden Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 114° besitzen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aceton und sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

	Gefunden:	Berechnet wurden:
C	74,48 %	74,64 %
H	5,36 „	5,26 „.

II. Pikryl-as-m-xylhydrazin und Derivate desselben.

1. Darstellung des as-m-Xylylhydrazins, $C_6N_2(CH_3)(CH_3)(NH.NH_2)$. 4 : 2 : 1.

Da das as-m-Xylylhydrazin eines der Ausgangsmaterialien für das Pikryl- und o-p-Dinitrophenylhydrazin bildet, so mussten wir uns dasselbe im grösseren Maassstabe verschaffen. — Zunächst wurde nach Klauber[1]), der dies Hydrazin zuerst dargestellt hat, gearbeitet. Wir konnten jedoch die Angabe des Autors, dass sich als Zwischenprodukt 88% xylylhydrazinsulfonsaures Natron bilden, nicht bestätigen. Wenngleich wir genau nach Klauber's Vorschrift arbeiteten, so erhielten wir schliesslich doch nur eine sehr geringe Ausbeute an Xylylhydrazin, und als Grund dafür erkannten wir, dass das vermeintliche xylylhydrazinsulfonsaure Natrium, das wir ebenfalls scheinbar in sehr grosser Menge gewannen, zum grössten Theil anorganische Verbindungen repräsentirte.

Nach vielen Versuchen ist es uns schliesslich gelungen, eine Darstellungsmethode für das Xylylhydrazin ausfindig zu machen, nach der wir bis zu 40% an Reinsubstanz gewannen. Nach unserer Methode arbeite man folgendermassen: Man löse zunächst 50 Grm. käufliches as-m-Xylidin in 780 Grm. concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 auf, wobei sich, nach Zusatz der gesammten Säure, salzsaures Xylidin als Krystallbrei ausscheidet. Hierauf kühle man stark mit Eis und setze unter stetem Umrühren und Kühlen langsam eine kalte Lösung von 32 Grm. Natriumnitrit in 190 Grm. Wasser hinzu, so dass die Temperatur des Reactionsgemisches nicht über 0° steigt. Die Natriumnitritlösung lässt man am besten mit Hülfe eines langgestielten Scheidetrichters auf den Boden des Gefässes, worin man die Arbeit vollzieht, ausfliessen. — Zu der nunmehr entstandenen bräunlichen, etwas trüben salzsauren Lösung des Xylyldiazochlorids füge man mit Zuhülfenahme des langgestielten Scheidetrichters unter Kühlen und Rühren eine Lösung von 156 Grm. Zinnchlorür in 165 Grm. concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1,19. Zu Anfang tritt eine

[1]) Monatshefte für Chem. 12, [5] 211.

weisse Ausscheidung auf; am Ende der Reduction scheidet sich fast das ganze Zinndoppelsalz des salzsauren Xylylhydrazins in Form eines Krystallbreies ab; derselbe wird abfiltrirt, mit wenig Salzsäure gewaschen und abgesogen; hierauf löse man das Zinndoppelsalz unter schwachem Erwärmen in Wasser auf, filtrire von der sich abscheidenden braunen, öligen Schmiere ab und fälle das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Nach dem Abfiltriren der Schwefelzinnverbindung verjage man den überschüssigen Schwefelwasserstoff und concentrire das Filtrat durch Eindampfen auf dem Wasserbade. — Das salzsaure Xylylhydrazin krystallisirt nach dem Erkalten der Lösung in schönen, weissen, glänzenden Blättern aus. — Zur Gewinnung des Hydrazins versetze man die Lösung des salzsauren Salzes mit einer verdünnten Lösung von Kaliumhydroxyd bis zur alkalischen Reaction; das Hydrazin kommt alsdann in Form weisser, krystallinischer Blätter zur Abscheidung.

Da das reine Xylylhydrazin von Licht und Luft stark beeinflusst wird, sich desshalb schnell bräunt und schliesslich in eine ölige Schmiere übergeht, so ist es rathsam, dasselbe sobald als möglich weiter zu verarbeiten.

2. Pikryl-as-m-xylylhydrazin,

$$C_6H_3(CH_3)(CH_3).NH.NH.C_6H_2(NO_2)(NO_2)(NO_2).$$
$$4 : 2 : 1 : \quad 2 : 4 : 6$$

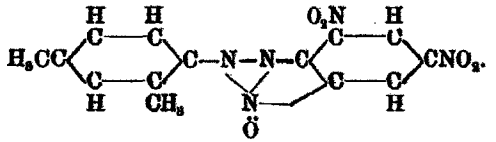
Um das Pikryl-as-m-xylylhydrazin zu gewinnen, verfahre man folgendermassen: man löse je für sich 1,8 Grm. (1 Mol.) Pikrylchlorid und 1 Grm. (1 Mol.) as-m-Xylylhydrazin in Alkohol unter Erwärmen auf, kühle darauf beide Lösungen bis zur beginnenden Ausscheidung der gelösten Substanzen, giesse sie zusammen und vollziehe die Reaction unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur. Nach der Vereinigung der Lösungen tritt sofort eine dunkle, tiefrothe Färbung des Gemisches ein, und schon nach kurzem Stehen scheidet sich aus demselben eine gelbe, schwammige Masse ab, die nach dem Trocknen filzartig erscheint und aus lauter kleinen, feinen, gelben Nädelchen besteht, die bei 160° schmelzen. — Das Pikryl-as-m-xylylhydrazin ist löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wovon der Alkohol zum Umkrystallisiren der Substanz fast allein zu empfehlen ist; aus den Lösungen des

Aethers und Chloroforms etc. werden meist verschmierte Produkte erhalten.

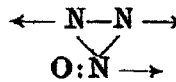
Eine Verbrennung des Pikryl-as-m-xylylhydrazins lieferte folgende Daten:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{13}N_5O_6$:
C	48,06 %	48,42 %
H	3,94 „	3,75 „.

3. as-m-Xylylaznitrosodinitrobenzol,

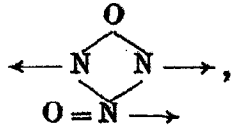


Auf Grund der vielen analysirten Verbindungen, die im Laufe der Zeit dadurch erhalten worden sind, dass man aromatische Nitrohydrazine, in denen eine Nitrogruppe zu dem zweiwerthigen Hydrazinradikal, ←N(H)—N(H)→, das zwei aromatische Kerne verbindet, in Orthostellung steht, mit Eisessig gekocht hat, ist es mit Sicherheit erwiesen, dass dieselben eine NO-Gruppe enthalten. — Weit schwieriger ist es, die Frage zu beantworten, ob diese Gruppe eine wahre Nitrosogruppe mit dreiwerthigem Stickstoff ist, der mit einer Valenz mit einem Kohlenstoffatom verkettet ist, oder ob jene Gruppe fünfwerthigen Stickstoff enthält, der mit den beiden Hydrazinstickstoffatomen in Zusammenhang getreten ist, indem das eine Sauerstoffatom der Nitrogruppe die beiden Hydrazinwasserstoffatome aboxydirte; dafür, dass das letztere der Fall ist, und diese Körper die dreiwerthige Aznitroso-,



und nicht die einwerthige wahre Nitrosogruppe, ←N:O, enthalten, sprechen folgende Thatsachen: 1. Diese Nitrosoverbindungen geben die Nitrosoreaction nicht; 2. schon durch Kochen mit Alkohol werden sie reducirt und gehen in Pseudoazimidoverbindungen über; 3. durch Oxydation werden sie nicht in die ursprünglichen Nitroverbindungen zurückverwandelt, sondern es entstehen dabei den Nitroverbindungen isomere Oxydationsprodukte, die der eine von uns im Jahre 1897 mit dem

Namen Oxaznitrosoverbindungen belegt hat, da es derselbe für wahrscheinlich hält, dass dieselben die Oxaznitrosogruppe,



enthalten.

Das as-m-Xylylaznitrosodinitrobenzol, das wir ursprünglich mit dem Namen as-m-Xylylazoximidodinitrobenzol belegten, wird erhalten, wenn man einige Gramm des Pikryl-as-m-xylylhydrazins einige Stunden lang mit Eisessig am Rückflusskühler kocht. Die anfänglich dunkelgelbe bis braune Lösung wird dabei allmählich hellgelb und ändert sich schliesslich nicht mehr. Sobald dies der Fall ist, wird das Kochen unterbrochen, der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis sich ein gelbes, flockiges Produkt abgeschieden hat. Nach dem Erkalten wird dasselbe abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in Eisessig gelöst, mit Thierkohle gekocht und schliesslich zur Krystallisation gebracht. Das as-m-Xylylaznitrosodinitrobenzol krystallisirt in schönen, glänzenden, goldgelben Blättchen, die bei 192° schmelzen; es ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, so in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol und Aceton.

Eine Verbrennung des Körpers lieferte folgende Daten.

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{11}N_5O_5$:
C	50,76 %	51,06 %
H	3,75 „	3,34 „.

4. as-m-Xylylpseudoazimidodinitrobenzol, $C_6H_3(CH_3)_2.N_3:C_6H_2(NO_2)_2$.

Vorstehende Verbindung ist auf folgendem Wegen von uns dargestellt worden:

1. Das Hydrazin wurde mit Alkohol in Röhren eingeschlossen und 3 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt.

2. Je 4 Grm. (1 Mol.) Pikryl-as-m-xylylhydrazin wurden mit 3,85 Grm. (2 Mol.) Jodkalium versetzt, mit Eisessig übergossen und darauf ca. 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Jodkalium löse man vor dem Zusatz in wenig

Wasser auf. Die anfangs helle Lösung wird im Laufe der Reaction durch das sich ausscheidende Jod immer dunkler gefärbt. Zur Abscheidung der Azimidoverbindung wird das Reactionsgemisch mit Wasser versetzt und die schmutzig braune Abscheidung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wodurch gelbe Nadeln gewonnen werden, die den Schmelzp. 125° besitzen. Denselben Schmelzpunkt zeigt auch das nach der ersten Methode gewonnene Produkt nach der Reinigung durch Kochen seiner alkoholischen Lösungen mit Thierkohle.

3. as-m-Xylylaznitrosodinitrobenzol wurde mit Alkohol am Rückflusskühler gekocht; es zeigte sich jedoch hierbei, dass dasselbe nach 4—5stündigem Kochen noch nicht vollständig zur Azimidoverbindung reducirt war. Das Einschliessen des obigen Ausgangsmaterials mit Alkohol in Röhren und das Erhitzen bis auf 150° ist somit dem Kochen am Rückflusskühler vorzuziehen.

4. 2 Grm. (1 Mol.) as-m-Xylylaznitrosodinitrobenzol wurden mit 2 Grm. (2 Mol.) Jodkalium versetzt und mit Eisessig am Rückflusskühler gekocht; das entstandene Reductionsprodukt wurde auch in diesem Falle mit Thierkohle gereinigt.

5. 1 Grm. (1 Mol.) as-m-Xylyl-s-trinitroazobenzol, $C_6H_3(CH_3)_2.N{=}N.C_6H_2(NO_2)_3$, wurden mit 2 Grm. (4 Mol.) Jodkalium und Eisessig 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Während des Verlaufs der Reaction wurde die Lösung tief dunkel in Folge des abgeschiedenen Jodes. Das durch Wasser ausgefällte Produkt wurde in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und mehrmals umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle waren heller als die nach den anderen Methoden erhaltenen, hatten jedoch denselben Schmelzpunkt wie jene.

Das as-m-Xylylpseudoazimidobenzol krystallisirt somit in gelben, glänzenden Nadeln und hat einen Schmelzpunkt von 125°; es ist unlöslich in Wasser, aber mehr oder weniger löslich in organischen Lösungsmitteln.

Beim Verbrennen dieser Azimidoverbindung wurden

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{11}N_3O_4$:
C	53,70 %	53,67 %
H	3,71 „	3,51 „

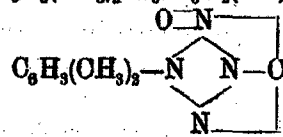
5. Verbindung der Formel $C_{14}H_{11}N_5O_3$.

Schon im Jahre 1891 gelang es dem einen von uns, das o-p-Dinitrophenylenpseudoazimido-p-brombenzol, $C_6H_4Br.N_3:C_6H_2(NO_2)_2$, durch Kochen mit einer Jodkaliumeisessiglösung in einen Körper der Formel $C_6H_4Br.N_3:C_6H_3(NO?)(NO_2)$ überzuführen, dessen Structur bis auf den heutigen Tag noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Es ist also bis jetzt nicht bewiesen worden, ob jene Verbindung eine wahre Nitrosogruppe mit dreiwerthigem, oder ob sie eine solche mit fünfwerthigem Stickstoff enthält, der mit der Pseudoazimidgruppe in Verkettung getreten ist, wie dies angedeutet wurde in diesem Journal 55, S. 385 u. 386.

Zur Lösung dieses Problems habe ich den Herrn Kupffender damit betraut, diese Art von Verbindungen genauer zu studiren; derselbe beschäftigt sich zunächst damit, das Nitronitrosophenylenpseudoazimido-p-brombenzol zu reduciren und zu oxydiren; ist es eine Nitrosazimidoverbindung[1]), so sollte sich dieselbe zu einer Azdiimidoverbindung (S. 386) reduciren lassen; bei der Oxydation dagegen dürfte sie sich nicht in das ursprüngliche Dinitrophenylenpseudoazimido-p-brombenzol zurückverwandeln lassen. Liegt in der Verbindung $C_6H_4Br.N_3:C_6H_2(NO)(NO_2)$ eine wahre Nitrosoverbindung vor, so muss sich die Nitrosogruppe, da sie mit den Azinstickstoffatomen nicht verbunden ist, in die Nitrogruppe zurückführen lassen.

Der Verbindung der Formel $C_{14}H_{11}N_5O_3$, die wir durch Reduction des as-m-Xylylaznitrosodinitrobenzols erhielten, dürfte eine der beiden folgenden Structurformeln zukommen:

$C_6H_3(CH_3)_2.N_3:C_6H_2(NO)(NO_2)$ oder



Bei der Darstellung des vorstehenden Körpers wurde je 1 Grm. (1 Mol.) des as-m-Xylylaznitrosodinitrobenzols mit 2 Grm. Jodkalium und Eisessig etwa 9 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, nach welcher Zeit das Reactions-

[1]) Siehe dies. Journ. [2] 55, 383.

gemisch ein fast schwarzes Aussehen angenommen hatte; dasselbe wurde darauf noch siedend heiss in sehr viel kaltes Wasser gegossen, wobei eine bräunliche Fällung entstand, die sich bald pulverförmig zu Boden setzte. Die feste Masse wurde abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus der so gewonnenen alkoholischen Lösung schieden sich braune, feine Nädelchen ab, die den fraglichen Nitronitrosokörper darstellten. — Derselbe schmilzt bei 116°, ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Aceton und Benzol etc.

Die Analysen, die mit der erhaltenen Verbindung ausgeführt wurden, ergaben folgende Daten:

	Gefunden:	Berechnet für die Formel $C_{14}H_{11}N_5O_5$:
C	56,28 %	56,56 %
H	4,00 „	3,70 „
N	23,63 „	23,57 „.

6. s-Trinitrophenyl-as-azo-m-xylol,

$$C_6H_3(NO_2)NO_2(NO_2).N{=}N.C_6H_3(CH_3)(CH_3).$$
$$6 : 4 : 2 : 1 \quad : \quad 2 : 4$$

Das s-Trinitrophenyl-as-azoxylol entsteht aus seinem Hydrazin durch Oxydation mit Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Zum Zweck seiner Darstellung übergiesse man das Pikryl-as-m-xylylhydrazin mit Eisessig, trage darauf die berechnete Menge Chromsäure in das Gefäss ein und bringe das Gemisch durch Umrühren und Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur zur Reaction; erhitzt man die Sustanzen von vorn herein, um die Oxydation zu beschleunigen, so erhält man zum grossen Theil das as-m-Xylylaznitrosodinitrobenzol. — Nach beendeter Reaction, die, wenn man keinen Rührapparat verwendet und nicht fleissig schüttelt, 2 Tage und länger dauern kann, filtrire man von dem, was ungelöst geblieben ist, ab und versetze das Filtrat mit viel Wasser; man erhält so einen rothbraunen, flockigen Niederschlag, der sich beim Digeriren leicht zusammenballt und alsdann gut abfiltriren lässt. — Nach zweimaligem Umkrystallisiren des Pikrylazoxylols ist dasselbe rein und es wird in Form von schönen, röthlichen, glänzenden Blättern erhalten, die bei 215°—216° schmelzen;

es ist dieser Körper unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Bei der Verbrennung desselben wurden folgende Daten erhalten:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{11}N_5O_6$:
C	48,80 %	48,69 %
H	3,40 „	3,19 „.

III. o-p-Dinotrophenyl-as-m-xylylhydrazin und Derivate desselben.

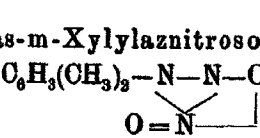
1. o-p-Dinitrophenyl-as-m-xylylhydrazin, $C_6H_3(CH_3)_2.NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2$.

Um das vorstehende Hydrazin zu erzeugen, liessen wir je 2,6 Grm. (1 Mol.) α-Dinitrochlorbenzol und 3,5 Grm. (2 Mol.) as-m-Xylylhydrazin, gelöst in Alkohol, aufeinander einwirken. Das Gemisch wurde kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schied sich aus der rothen Lösung ein rein gelber, dicker Niederschlag ab, der aus feinen Nädelchen bestand. — Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt das so gewonnene Hydrazin weiche, gelbe, glänzende Nädelchen dar, deren Zersetzungspunkt gegen 179° liegt; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlich zur Anwendung kommenden organischen Lösungsmitteln.

Beim Verbrennen des vorstehenden Hydrazins wurden folgende Daten erhalten.

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{14}N_4O_4$:
C	55,60 %	55,63 %
H	4,78 „	4,64 „.

2. as-m-Xylylaznitrosonitrobenzol,



Diese Nitrosoverbindung entsteht aus dem obigen Hydrazin, wenn man dasselbe 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler mit Eisessig kocht. Nach dem Ausfällen mit Wasser erhält man einen schmutzig gelben Niederschlag, der in Eisessig zu lösen und mit Thierkohle zu reinigen ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig gewinnt man ein reines Produkt, das in dicken, rein gelben Blättern krystallisirt, deren Zer-

Tabelle über Form, Farbe, Schmelzpunkt, Löslichkeit

Verbindung:	Form:	Farbe:	Schmelzpunkt resp. Zersetzungspunkt	Löslich in:			
				Wasser:		Alkohol:	
				kalt:	heiss:	kalt:	heiss:
Pikryl-as-m-xylylhydrazin	feine Nädelchen	gelb	160°	nicht	wenig	wenig	leicht
as-m-Xylylazinitrosodinitrobenzol	glänzende Blätter	goldgelb	192°	nicht	wenig	wenig	schwer
as-m-Xylylazimidodinitrobenzol	Nadeln	gelblich	125°	nicht	sehr wenig	wenig	schwer
Körper der Formel: $C_{14}H_{11}N_5O_5$	feine Nädelchen	braungelb	116°	nicht		wenig	leicht
s-Trinitrophenylazo-as-m-xylol	Blätter	röthlich goldgl.	215° bis 216°	nicht		wenig	schwer
o-p-Dinitrophenyl-as-m-xylylhydrazin	weiche Nädelchen	gelb	179°	nicht		wenig	schwer
as-m-Xylylazinitrosonitrobenzol	dicke Blätter	gelb	158°	nicht	sehr wenig	wenig	schwer
as-m-Xylylazimidonitrobenzol	Nädelchen	bräunl. gelb	138°	nicht		wenig	schwer
o-p-Dinitrophenylazo-as-m-xylol	glänz. Nadeln	roth	204°	nicht		sehr wenig	sehr schwer

setzungspunkt gegen 158° liegt. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln.

Eine Verbrennung vorstehender Verbindung lieferte folgende Resultate.

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{14}N_4O_3$:
C	59,42 %	59,16 %
H	4,24 „	4,22 „ .

3. as-m-Xylylpseudoazimidonitrobenzol, $C_6H_3(CH_3)_2.N_3:C_6H_3(NO_2)$.

Zur Darstellung dieses Azimidokörpers koche man je 2 Grm. (1 Mol.) o-p-Dinitrophenyl-as-m-xylylhydrazin und

der unter II und III beschriebenen Körper.

Löslich in:									
Aether:		Eisessig:		Chloroform:		Benzol:		Aceton:	
kalt:	heiss:	kalt:	heiss:	kalt:	heiss:	kalt:	heiss:	kalt:	heiss:
leicht		wenig	leicht	sehr leicht		sehr leicht		leicht	
wenig	schwer	schwer	leicht	leicht	sehr leicht	leicht	sehr leicht	leicht	sehr leicht
wenig	leicht	wenig	leicht	leicht	sehr leicht	sehr leicht		leicht	sehr leicht
leicht		leicht		leicht		wenig	leicht	sehr leicht	
wenig	schwer	wenig	leicht	leicht	sehr leicht	leicht	sehr leicht	leicht	sehr leicht
leicht	sehr leicht	schwer	leicht	sehr leicht		schwer	leicht	schwer	sehr leicht
wenig	schwer	wenig	leicht	leicht	sehr leicht	wenig	leicht	wenig	leicht
wenig		wenig	leicht	sehr leicht		leicht	sehr leicht	leicht	sehr leicht
wenig	schwer	wenig	leicht	leicht	sehr leicht	schwer	leicht	wenig	leicht

2,2 Grm. (2 Mol.) Jodkalium mit Eisessig am Rückflusskühler. Nach etwa 4 Stunden fälle man das Reductionsprodukt mit Wasser aus und vereinige den grünlich gefärbten Niederschlag durch Digeriren auf dem Wasserbade. Nach dem Reinigen der so gewonnenen Substanz durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle krystallisirt das as-m-Xylylpseudoazimidonitrobenzol in bräunlich gelben Nadeln aus; sein Schmelzpunkt liegt bei 138°. Es ist diese Verbindung unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich dagegen in Eisessig, Chloroform, Benzol und Aceton.

Eine Verbrennung der Nadeln lieferte folgende Daten.

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{12}N_4O_9$:
C	62,61 %	62,68 %
H	4,54 „	4,47 „.

4. o-p-Dinitrophenyl-as-azo-m-xylol, $C_6H_3(NO_2)(NO_2).N_2.C_6H_3(CH_3)(CH_3)$. 4 : 2 : 1 : 2 : 4

Die Oxydation des o-p-Dinitrophenylxylylhydrazins wird in ganz analoger Weise wie die des Xylylpikrylhydrazins in der Kälte vollzogen; es wurde also das Hydrazin mit Eisessig übergossen und die berechnete Menge Chromsäure hinzugefügt. Nach mehrtägiger Einwirkung wurde die Azoverbindung mit Wasser aus der Eisessiglösung abgeschieden und zunächst in Form eines flockigen, rothbraunen Niederschlags erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig stellt das o-p-Dinitrophenyl-as-m-xylol feine, schön rothgefärbte, glänzende Nädelchen dar, deren Schmelzpunkt gegen 204° liegt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol und Aceton.

Eine Verbrennung vorstehender Azoverbindung lieferte folgende Daten.

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{12}N_4O_4$:
C	56,19 %	56,00 %
H	4,42 „	4,00 „.

Um die hauptsächlichsten Eigenschaften der unter II und III beschriebenen Körper rasch überblicken zu können, geben wir die Tabelle (s. Seite 110 und 111).

Freiburg i. B., den 10. April 1899.

Ueber die Einwirkung von Einfach- und Zweifach-Chlorschwefel auf sulfinsaure und thiosulfonsaure Salze, sowie auf Mercaptane;

von

Julius Troeger und **Victor Hornung.**

(Aus dem pharm. chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Nachdem C. W. Blomstrand[1]) durch Einwirkung von Jod auf thiosulfonsaures Salz der Toluolreihe nicht, wie nach der Theorie zu erwarten gewesen wäre, eine Verbindung mit vier, sondern vielmehr eine solche mit fünf Schwefelatomen erhalten hatte und andererseits frühere Versuche, die der eine von uns in Gemeinschaft mit R. Otto[2]) ausgeführt hat und die eine Einwirkung von Jod auf sulfinsaure und thiosulfonsaure Salze zum Gegenstand hatten, grösstentheils nur Gemische von Polythionverbindungen ergeben hatten, war es von Interesse zu versuchen, ob sich vielleicht durch Behandlung von sulfinsauren Salzen und thiosulfonsauren Salzen mit Einfach- und Zweifach-Chlorschwefel eine glatte Reaction erzielen lassen würde. Würde diese Umsetzung glatt verlaufen, so mussten sich durch Einwirkung von SCl_2 auf sulfinsaure Salze Verbindungen mit 3 Schwefelatomen, auf thiosulfonsaure Salze Pentathionverbindungen bilden, während andererseits S_2Cl_2 mit Sulfinaten Tetrathionverbindungen, mit thiosulfonsauren Salzen Hexathionverbindungen ergeben würde, gemäss den nachstehenden Gleichungen:

$$2\,R.SO_2Na + SCl_2 = S(SO_2R)_2 + 2\,NaCl.$$
$$2\,RSO_2SNa + SCl_2 = S(SSO_2R)_2 + 2\,NaCl.$$
$$2\,RSO_2Na + S_2Cl_2 = S_2(SO_2R)_2 + 2\,NaCl.$$
$$2\,RSO_2SNa + S_2Cl_2 = S_2(SSO_2R)_2 + 2\,NaCl.$$

Wir haben diese Versuche in der Benzolreihe, Toluol- und Naphtalinreihe ausgeführt und haben mit Ausnahme der Tetrathionverbindungen in der o-Toluol und α- sowie β-Naphta-

[1]) C. W. Blomstrand, Ber. 3, 964.

[2]) R. Otto u. J. Troeger, Ber. 24, 1138.

linreihe alle Verbindungen von der Tri- bis zur Hexathionverbindung erhalten. Wir haben dann schliesslich noch einige Mercaptane, soweit dies nicht schon bereits ausgeführt war[1]), mit SCl_2 und S_2Cl_2 behandelt und haben auf diese Weise Tri- und Tetrasulfide in der Benzol- und Fettreihe dargestellt.

Benzolsulfinsaures Natrium und S_2Cl_2.

Das Salz wurde fein pulverisirt in viel Tetrachlorkohlenstoff suspendirt und dann unter beständigem Schütteln und unter Kühlung die der Salzmenge entsprechende Quantität von Halbchlorschwefel tropfenweise zugegeben. Nach vollendeter Umsetzung wurde der Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbade abgedunstet und der gebildete, sauer reagirende Körper durch Zusatz von kohlensaurem Natrium neutral gemacht. Das anfangs dickflüssige, ölige Reactionsprodukt erstarrte nach einiger Zeit und wurde nunmehr fein zerrieben, wiederholt mit Wasser digerirt, gesammelt und schliesslich getrocknet. Man gewinnt so ein weisses Krystallmehl vom Schmelzp. 76°—77°, das die reine Tetrathionverbindung darstellt, $S_2(SO_2C_6H_5)_2$.

Analysen:

I. 0,2480 Grm. Substanz gaben 0,3702 Grm. CO_2, entsprechend 0,10096 Grm. C = 41,54 % C und 0,0634 Grm. H_2O, entspr. 0,00704 Grm. H = 2,89 % H.

II. 0,2490 Grm. Substanz gaben 0,3785 Grm. CO_2, entsprechend 0,10322 Grm. C = 41,45 % C und 0,0628 Grm. H_2O, entspr. 0,00697 Grm. H = 2,80 % H.

III. 0,1367 Grm. Substanz gaben 0,3680 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0505 Grm. S = 36,94 % H.

Berechnet auf die Formel: $C_{12}H_{10}S_4O_4$:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{12}	= 144	41,6 %	41,54 %	41,45 %	—
H_{10}	= 10	2,9 „	2,89 „	2,80 „	—
S_4	= 128	37,0 „	—	—	36,94 %
O_4	= 64	18,5 „	—	—	—
	346	100 %.			

Wie die vorstehenden Analysen es beweisen, ist auf dem genannten Wege ohne besondere Vorsichtsmassregeln die Tetrathionverbindung ohne irgend welches Nebenprodukt entstanden.

[1]) P. Claesson, dies. Journ. [2] 15, 214; A. Milch, das. 27, 208 u. 37, 212; J. Troeger u. W. Voigtländer-Tetzner, das. 54, 522.

Versucht man aber diese Verbindung aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, so erhält man wohl Krystalle, dieselben sind aber nicht einheitlich ausgebildet und besitzen keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Dass durch das Umkrystallisiren die Tetrathionverbindung in ein Gemisch zerlegt wird, zeigen die nachstehenden Analysen.

Analysen:

I. 0,2517 Grm. Substanz gaben 0,3772 Grm. CO_2, entsprechend 0,1028 Grm. C = 40,87 % C und 0,0643 Grm. H_2O, entspr. 0,00714 Grm. H = 2,83 % H.

II. 0,2554 Grm. Substanz gaben 0,3814 Grm. CO_2, entsprechend 0,1040 Grm. C = 40,72 % C und 0,0675 Grm. H_2O, entspr. 0,0075 Grm. H = 2,93 % H.

Die Tetrathionverbindung, $C_{12}H_{10}S_4O_4$, verlangt 41,6 % C und 2,9 % H, die nächst höhere Verbindung, die Pentathionverbindung, $C_{12}H_{10}S_5O_4$, fordert 38,09 % C und 2,64 % H. Es scheint also hier nach den gefundenen Analysenwerthen ein Gemisch vorzuliegen. Um dies klarzulegen, haben wir den von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit R. Otto eingeschlagenen Weg zur Trennung derartiger Gemische eingeschlagen und das Gemisch zunächst mit Benzin, dann mit siedend heissem Petroläther ausgezogen; der nach dieser Manipulation verbleibende Rückstand wurde schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt und lieferte die bekannte Pentathionverbindung vom Schmelzp. 103°. Nachstehende Analysen bestätigen die Reinheit dieser Verbindung.

Analysen:

I. 0,2608 Grm. Substanz gaben 0,3658 Grm. CO_2, entsprechend 0,09977 Grm. C = 38,25 % C und 0,0622 Grm. H_2O, entspr. 0,006911 Grm. H = 2,64 % H.

II. 0,2483 Grm. Substanz gaben 0,3489 Grm. CO_2, entsprechend 0,09515 Grm. C = 38,32 % C u. 0,0586 Grm. H_2O, entspr. 0,006511 Grm. H = 2,62 % H.

III. 0,1013 Grm. Substanz gaben 0,3145 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04319 Grm. S = 42,42 % S.

Die Pentathionverbindung von der Formel $C_{12}H_{10}S_5O_4$ verlangt folgende Werthe: C = 38,09 %, H = 2,64 % und S = 42,32 %.

Der durch Behandlung des Gemisches mit Benzin und Petroläther in Lösung gegangene Antheil erwies sich bei der Analyse (C = 39,18 %, H = 2,56 %) wieder als ein Gemisch.

Wird dasselbe kräftig mit Aether ausgeschüttelt, so löst sich ein Theil desselben auf. Die ätherische Lösung liefert nach dem Abdunsten des Aethers ein Oel, das mit Alkohol gereinigt, krystallinisch erstarrt. Man gewinnt so durchsichtige, blättrige Krystalle vom Schmelzp. 76°—78°, welche, wie die nachstehende Analyse zeigt, die Tetrathionenverbindung darstellen.

Analyse:

0,2476 Grm. gaben 0,3752 Grm. CO_2, entsprechend 0,1023 Grm. C = 41,32 % C und 0,0616 Grm. H_2O, entsprechend 0,00681 Grm. H = 2,76 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{10}S_4O_4$:	Gefunden:
C = 41,6 %	41,32 %
H = 2,9 „	2,76 „.

Der in Aether unlösliche Antheil des obigen Gemisches bestand immer noch aus einem Gemisch von Tetra- und Pentathionverbindung, denn die Analyse lieferte für C = 39,79 % und H = 2,68 %. Aus alle dem hier Angeführten geht also deutlich hervor, dass die Bildung der Tetrathionverbindung durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf sulfinsaures Salz glatt verläuft, dass aber alle Versuche, das Reactionsprodukt umzukrystallisiren, nur Spaltungsprodukte liefern. Um zu reiner Tetrathionverbindung zu gelangen, müssen gewisse Vorsichtsmaassregeln eingehalten werden. Bei einem Versuch wurde absichtlich nicht genügend für Kühlung gesorgt. Die Reaction verlief infolgedessen unter starker Wärmeentwicklung und lieferte ein Gemisch von wenig Tetra- mit viel Pentathionverbindung. Die Tetrathionverbindung wurde in der üblichen Weise von der Pentathionverbindung getrennt und durch ihren Schmelzpunkt (76°—78°) erkannt. Die Pentathionverbindung, welche in hinreichender Menge vorlag, schmolz bei 103° und lieferte bei der Analyse 38,18 % C und 2,61 % H.

Schliesslich haben wir noch constatirt, wie Halbchlorschwefel auf sulfinsaures Salz einwirkt, wenn letzteres in Wasser suspendirt wurde. Der Versuch ergab in der Hauptsache Pentathionverbindung mit kleinen Beimengungen von Tetrathionverbindung, was mit der üblichen Trennungsmetsode und den analytischen Belegen constatirt werden konnte. Ganz überraschend ist bei alle den angestellten Versuchen das Auftreten der Penta-

thionverbindung ohne gleichzeitige Anwesenheit von Trithionverbindung. Dass die Tetrathionverbindung beim Erhitzen mit dem Lösungsmittel zerfällt, beweisen obige Versuche, sowie auch diejenigen, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit R. Otto[1]) ausgeführt hat.

Einfach erklärt sich eine Spaltung von Tetrathionverbindung in Tri- und Pentathionverbindung:

$$2[(C_6H_5SO_2)_2S_4] = (C_6H_5SO_2)_2S + (C_6H_5SO_2)_2S_5.$$

Aber alle unsere sehr exact ausgeführten Versuche, unter den Spaltungsprodukten der Tetrathionverbindung auch die Trithionverbindung nachzuweisen, waren erfolglos. Für den speciellen Versuch, wo wir die Componenten nicht in Tetrachlorkohlenstoff, sondern in Wassersuspension auf einander reagiren liessen, ist ja leicht eine Erklärung für die vorwiegend gebildete Pentathionverbindung zu finden. Wasser wirkt einfach zersetzend auf den Halbchlorschwefel,

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + SO_2 + 3S,$$

und der frei werdende Schwefel giebt einerseits mit Tetrathionverbindung die Pentathionverbindung, andererseits mit eventueller Trithionverbindung die Tetrathionverbindung bezw. Pentathionverbindung:

$$(C_6H_5SO_2)_2S + S = (C_6H_5SO_2)_2S_3,$$
$$(C_6H_5SO_2)_2S + S_2 = (C_6H_5SO_2)_2S_5.$$

Damit ist aber nur ein specieller Fall erklärt und nicht die auffallende Erscheinung, dass die analysenreine Tetrathionverbindung beim blossen Umkrystallisiren aus Alkohol nur Penta- neben Tetrathionverbindung liefert. Wir haben trotz aller Bemühungen experimentell die Frage nicht lösen können und begnügen uns daher, diese Thatsache constatirt zu haben, ohne dafür eine befriedigende Erklärung gefunden zu haben.

p-Toluolsulfinsaures Natrium und S_2Cl_2.

Während die Einwirkung von Jod auf p-toluolthiosulfonsaures Salz nur, wie R. Otto in Gemeinschaft mit dem Einen von uns gezeigt hat, zufällig bei einem einzigen Versuche die Tetrathionverbindung ergeben hatte, sonst aber immer Gemische entstanden waren, lieferte die Einwirkung von S_2Cl_2 auf toluol-

[1]) R. Otto und J. Troeger, Ber. 24, 1130.

sulfinsaures Salz unter den schon erwähnten Vorsichtsmassregeln nahezu reine Tetrathionverbindung gemäss der Gleichung:

$$2\,C_7H_7SO_2Na + S_2Cl_2 = 2\,NaCl + (C_7H_7SO_2)_2S_2.$$

Das Salz wurde analog dem Versuche in der Benzolreihe in Tetrachlorkohlenstoff suspendirt und der Halbchlorschwefel tropfenweise unter Kühlung zugegeben. Das Reactionsprodukt wurde behufs Reinigung zunächst mit Wasser fein zerrieben und nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Das so gewonnenene weisse Produkt ergab bei der Analyse nachfolgende Werte:

Analysen:

I. 0,2196 Grm. Substanz gaben 0,3570 Grm. CO_2, entsprechend 0,09736 Grm. C = 44,33 % C u. 0,0716 Grm. H_2O, entspr. 0,007955 Grm. H = 3,62 % H.

II. 0,2467 Grm. Substanz gaben 0,4005 Grm. CO_2, entsprechend 0,10922 Grm. C = 44,27 % C und 0,085 Grm. H_2O, entspr. 0,00944 Grm. H = 3,82 % H.

III. 0,2038 Grm. Substanz gaben 0,3314 Grm. CO_2, entsprechend 0,09381 Grm. C = 44,34 % C u. 0,0696 Grm. H_2O, entspr. 0,007733 Grm. H = 3,79 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_4O_4$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_{14} = 168	44,91 %	44,33 %	44,27 %	44,34 %
H_{14} = 14	3,74 „	3,62 „	3,82 „	3,79 „.
S_4 = 128	34,22 „	—	—	—
O_4 = 64	17,11 „	—	—	—
374	99,98 %.			

Die Substanz zu Analyse III stammte von einem zweiten, analog dem obigen ausgeführten Versuche. Alle drei Analysen zeigen, dass die Tetrathionverbindung nicht absolut rein vorgelegen. Wir haben zur weiteren Reinigung einen Theil des Reactionsproduktes mit Benzin in der Wärme extrahirt. Der in Benzin eingegangene Anteil erwies sich nach dem Schmelzpunkt (133°—134°) und der Analyse als Trithionverbindung.[1])

Analyse:

0,0750 Grm. Subst. gaben 0,1360 Grm. CO_2, entspr. 0,03709 Grm. C = 49,45 % C und 0,0315 Grm. H_2O, entsprechend 0,00350 Grm. H = 4,66 % H.

---

[1]) Vergl. R. Otto u. J. Troeger, Ber. **24**, 1130.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_8O_4$:		Gefunden:
C_{14} = 168	49,1 %	49,45 %
H_{14} = 14	4,1 „	4,66 „
S_8 = 96	28,1 „	—
O_4 = 64	18,7 „	—
342	100,0 %.	

Der in Benzin unlösliche Anteil des Reactionsproduktes bestand, wie die nachstehenden Analysen bestätigen, aus der Tetrathionverbindung.

Analysen:

I. 0,2005 Grm. Substanz gaben 0,3280 Grm. CO_2, entsprechend 0,08945 Grm. C = 44,61 % C u. 0,0664 Grm. H_2O, entspr. 0,00737 Grm. H = 3,76 % H.

II. 0,1386 Grm. Substanz gaben 0,3456 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04746 Grm. S = 34,24 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_4O_4$:		Gefunden: I.	II.
C_{14} = 168	44,91 %	44,61 %	—
H_{14} = 14	3,74 „	3,76 „	—
S_4 = 128	34,22 „	—	34,24 %.
O_4 = 64	17,11 „	—	—
374	99,98 %.		

Den Rest des oben erwähnten Reactionsproduktes, in dem nahezu reine Tetrathionverbindung vorgelegen, haben wir ferner wiederholt mit siedendem Alkohol ausgezogen. Der hierbei nicht gelöst werdende Anteil bestand aus der Pentathionverbindung, $(C_7H_7SO_2)_2S_3$, deren Schmelzpunkt bei 179° bis 180° liegt.

Analyse:

0,2068 Grm. Substanz gaben 0,3146 Grm. CO_2, entspr. 0,0858 Grm. C = 41,48 % C und 0,0720 Grm. H_2O, entsprechend 0,0080 Grm. H = 3,86 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}.S_5O_4$:		Gefunden:
C_{14} = 168	41,37 %	41,48 %
H_{14} = 14	3,44 „	3,86 „
S_5 = 160	39,40 „	—
O_4 = 64	15,76 „	—
406	99,97 %.	

Im ersten alkoholischen Auszuge befand sich die bei 98° bis 100° schmelzende Tetrathionverbindung.

Analyse:

0,2016 Grm. Subst. gaben 0,3304 Grm. CO_2, entspr. 0,090109 Grm. C = 44,69 % und 0,0686 Grm. H_2O, entsprechend 0,007622 Grm. H = 3,78 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_4O_4$:	Gefunden:
C = 44,91 %	44,96 %
H = 3,74 „	3,78 „.

Der zweite alkoholische Auszug bestand in der Hauptsache aus Pentathionverbindung mit kleinen Beimengungen der Trithionverbindung vom Schmelzp. 133°—134°.

Ganz so glatt verläuft daher der Prozess, wie aus dem Angeführten zu ersehen ist, in der Toluolreihe doch nicht wie in der Benzolreihe. Es wird allerdings bei der Einwirkung von Halbchlorschwefel auf das p-toluolsulfinsaure Salz die Tetrathionverbindung gebildet, jedoch nicht immer ganz frei von Trithion- bezw. Pentathionverbindung. Aus der Versuchsreihe, die wir zu diesem Zweck aufstellten, sei als Beispiel ein Reactionsprodukt herausgegriffen. Dasselbe war unter ganz denselben Vorsichtsmassregeln dargestellt, wie das oben Angeführte, und gab doch abweichende Analysenwerte: C = 43,37 % und H = 3,59 %, während reine Tetrathionverbindung verlangt: C = 44,91 %, H = 3,74 %.

o-Toluolsulfinsaures Natrium und S_2Cl_2.

Bei der Einwirkung von Halbchlorschwefel auf o-toluolsulfinsaures Salz ergab sich das Reactionsprodukt als eine dickflüssige Masse, die erst nach längerem Stehen fest wurde. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig wurden weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 124°—125° erhalten. Diese Krystalle sind, wie die nachstehenden Analysen beweisen, nicht die Tetra- sondern die Pentathionverbindung.

Analysen:

I. 0,1612 Grm. Substanz gaben 0,2440 Grm. CO_2, entsprechend 0,0665 Grm. C = 41,28 % C und 0,0532 Grm. H_2O, entspr. 0,00591 Grm. H = 3,66 % H.

II. 0,1260 Grm. Substanz gaben 0,3642 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,05001 Grm. S = 39,69 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_5O_4$:	Gefunden:
C = 41,37 %	41,28 %
H = 3,44 „	3,66 „
S = 39,40 „	39,69 „.

Bei einem anderen Versuche wurde das Rohprodukt durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Auch hierbei ergab sich die Pentathionverbindung.

Analyse:

0,1519 Grm. Substanz gaben 0,2302 Grm. CO_2, entspr. 0,06278 Grm. C = 41,32 % C und 0,0498 Grm. H_2O, entsprechend 0,00553 Grm. H = 3,64 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_5O_4$:	Gefunden:
C = 41,37 %	41,32 %
H = 3,44 „	3,64 „.

Auch aus den Mutterlaugen konnte nur dieselbe Verbindung isolirt werden.

α-Naphtalinsulfinsaures Natrium und S_2Cl_2.

Analog den Versuchen in der o-Toluolreihe verliefen auch die Versuche in der Naphtalinreihe. Die Tetrathionverbindung konnte nicht isolirt werden. Das Reactionsprodukt war zum grössten Theil fest, jedoch mit klebrigen Bestandtheilen durchsetzt. Durch Reiben unter Wasser wurde es nach einiger Zeit vollkommen fest. Aus Eisessig umkrystallisirt, ergab sich die Pentathionverbindung. Dass der Prozess trotz alledem nicht ganz glatt sich abwickelt, mögen die beiden Analysen darthun, die mit Produkten verschiedener Darstellung ausgeführt wurden.

Analysen:

I. 0,1275 Grm. Substanz gaben 0,2334 Grm. CO_2, entsprechend 0,06365 Grm. C = 49,92 % C und 0,0334 Grm. H_2O, entspr. 0,003711 Grm. H = 2,91 % H.

II. 0,1607 Grm. Substanz gaben 0,3008 Grm. CO_2, entsprechend 0,0820 Grm. C = 51,04 % und 0,0456 Grm. H_2O, entspr. 0,00506 Grm. H = 3,15 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_5O_4$:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{20} = 240	50,21 %	49,92 %	51,04 %
H_{14} = 14	2,92 „	2,91 „	3,15 „
S_5 = 160	33,47 „	—	—
O_4 = 64	13,40 „	—	—
478	100,0 %.		

Das unter II analysirte Produkt wurde behufs Reinigung mit Alkohol und Aether behandelt. Hierbei gingen Spuren eines gelblich weissen Produktes in Lösung, das bei 144° unter Zersetzung schmolz. Analysirt konnte dieser Antheil nicht werden, da die Menge desselben zu gering war. Derjenige Antheil, der von Alkohol und Aether nicht aufgenommen wurde, bestand, wie die nachstehende Analyse zeigt, aus reiner Pentathionverbindung.

Analysen:

I. 0,1605 Grm. Substanz gaben 0,2958 Grm. CO_2, entsprechend 0,08067 Grm. C = 50,26 % C und 0,044 Grm. H_2O, entspr. 0,00488 Grm. H = 3,04 % H.

II. 0,1450 Grm. Substanz gaben 0,3540 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04861 Grm. S = 33,52 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_5O_4$:	Gefunden:
C = 50,21 %	50,26 %
H = 2,92 „	3,04 „
S = 33,47 „	33,52 „.

Die so gewonnene reine Pentathionverbindung bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, das bei 167°—168° unter Verkohlung schmilzt. Es ist löslich in Benzol und Essigäther, unlöslich in Wasser und Aether.

Als bei einem neuen Versuche das klebrige Rohprodukt mit siedendem Benzin ausgezogen wurde, hinterblieb ein körnig-krystallinischer Rückstand, der an seinen physikalischen Eigenschaften, sowie durch die Analyse (C = 50,48 %, H = 3,10 %) als reine Pentathionverbindung erkannt wurde.

β-Naphtalinsulfinsaures Natrium und S_2Cl_2.

Beim Behandeln von β-naphtalinsulfinsaurem Natrium mit Halbchlorschwefel unter den bereits oben angegebenen Bedingungen wurde ein klebriges Reactionsprodukt erhalten. Alle Versuche, das Produkt durch Umkrystallisiren aus einem geeigneten Lösungsmittel oder durch Ausfällen zu reinigen, waren erfolglos. Es wurde schliesslich zur Reinigung folgender Weg eingeschlagen: Zunächst wurde das Rohprodukt mit siedendem Benzin behandelt, wodurch harzige Bestandtheile entfernt wurden, und dann mit kaltem Aether geschüttelt. Auch hierbei ging ein Antheil in die ätherische Lösung ein. Der von Aether nicht

gelöst werdende Theil bestand aus einem Krystallmehl, das schliesslich in heissem Eisessig gelöst wurde. Beim Erkalten dieser Lösung wurden zunächst ölige, klebrige Produkte abgeschieden, die zweite Fraction hingegen bildete ein feines weisses Krystallpulver, das, wie die nachstehenden Analysen lehren, die reine Pentathionverbindung von der Formel $(C_{10}H_7SO_2)_2S_3$ darstellt.

Analysen:

I. 0,1504 Grm. Substanz gaben 0,2772 Grm. CO_2, entsprechend 0,0756 Grm. C = 50,26 % C und 0,0400 Grm. H_2O, entspr. 0,00444 Grm. H = 2,95 % H.

II. 0,1512 Grm. Substanz gaben 0,2779 Grm. CO_2, entsprechend 0,07579 Grm. C = 50,12 % C und 0,0413 Grm. H_2O, entspr. 0,00458 Grm. H = 3,03 % H.

III. 0,1314 Grm. Substanz gaben 0,2236 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0444 Grm. S = 33,81 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_5O_4$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_{20} = 240	50,21 %	50,26 %	50,12 %	—
H_{14} = 14	2,92 „	2,95 „	3,03 „	—
S_5 = 160	33,47 „	—	—	33,81 %.
O_4 = 64	13,40 „	—	—	—
478	100,0 %.			

Die Pentathionverbindung stellt ein feines weisses Krystallpulver dar, das bei 130°—132° unter Zersetzung schmilzt. Es ist leicht löslich in Benzol und Essigäther, löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Aus dem bisher Angeführten ist ersichtlich, dass die Darstellung einer Tetrathionverbindung aus sulfinsaurem Salz und Halbchlorschwefel nur in der Benzol- und p-Toluolreihe gelingt, während die entsprechenden Versuche in der o-Toluolreihe sowie in den Naphtalinreihen nur Pentathionverbindung liefern. Ob eine partielle Zersetzung des Halbchlorschwefels Veranlassung zur Bildung dieser schwefelreicheren Verbindung ist, ist zwar nicht ausgeschlossen, lässt sich jedoch mit Sicherheit nicht bestimmen.

Im Nachstehenden sind die Versuche verzeichnet, welche die Einwirkung von SCl_2 auf sulfinsaure Salze zum Gegenstand

haben. Die Bildung der entsprechenden Trithionverbindungen, die nach dem allgemeinen Schema:

$$2RSO_2Na + SCl_2 = 2NaCl + (R.SO_2)_2S$$

sich bilden, verläuft glatt und liefert wohl charakterisirte Verbindungen.

Benzolsulfinsaures Natrium und SCl_2.

Das in Tetrachlorkohlenstoff suspendirte Salz wurde nach und nach unter guter Kühlung mit Chlorschwefel versetzt und nach vollendeter Umsetzung der Tetrachlorkohlenstoff durch Erhitzen auf dem Wasserbade verjagt. Das so gewonnene Rohprodukt ist von weisser Farbe und analysenrein. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man es in Form weisser, glänzender Nadeln.

Analysen:

I. 0,1772 Grm. Substanz gaben 0,3000 Grm. CO_2, entsprechend 0,08181 Grm. C = 46,17 % C und 0,0537 Grm. H_2O, entspr. 0,00596 Grm. H = 3,36 % H.

II. 0,1504 Grm. Substanz gaben 0,2560 Grm. CO_2, entsprechend 0,06981 Grm. C = 46,41 % C und 0,0415 Grm. H_2O, entspr. 0,00461 Grm. H = 3,06 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{10}S_2O_2$:			Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144	45,86 %	46,17 %	46,41 %
H_{10}	= 10	3,18 „	3,36 „	3,06 „
S_2	= 96	30,58 „	—	—
O_2	= 64	20,38 „	—	—
	314	99,99 %.		

Die so gewonnene Verbindung stellt die bereits bekannte Trithionverbindung[1]), $(C_6H_5SO_2)_2S$, dar, vom Schmelzp. 133°. Sie ist leicht löslich in Benzol und Essigäther, löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich hingegen in Wasser.

p-Toluolsulfinsaures Natrium und SCl_2.

Die Componenten wirken glatt aufeinander ein. Zur Reinigung wäscht man das Reactionsprodurt mit Wasser und krystallisirt es aus Eisessig um. Man erhält so die Trithionverbindung in Form weisser Nadeln, die bei 136° schmelzen.

[1]) R. Otto und J. Troeger, Ber. 24, 1137.

Dieselbe ist leicht löslich in Benzol und Essigäther, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser.

Die nachstehenden Analysen liefern die der Formel $(C_7H_7SO_2)_2S$ entsprechenden Werthe.

Analysen:

I. 0,1898 Grm. Substanz gaben 0,3390 Grm. CO_2 entsprechend 0,09245 Grm. C = 48,70 % C und 0,0738 Grm. H_2O, entspr. 0,00820 Grm. H = 4,32 % H.

II. 0,1998 Grm. Substanz gaben 0,3684 Grm. CO_2, entsprechend 0,099109 Grm. C = 49,59 % C und 0,0728 Grm. H_2O, entspr. 0,008088 Grm. H = 4,04 % H.

III. 0,1592 Grm. Substanz gaben 0,2888 Grm. CO_2, entsprechend 0,07876 Grm. C = 49,47 % C und 0,0598 Grm. H_2O, entspr. 0,006644 Grm. H = 4,17 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}.S_2O_4$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_{14} = 168	49,12 %	48,70 %	49,59 %	49,47 %
H_{14} = 14	4,10 „	4,32 „	4,04 „	4,17 „
S_2 = 96	28,07 „	—	—	—
O_4 = 64	18,71 „	—	—	—
342	100,00 %.			

Die Verbindung scheint nicht sehr beständig zu sein, denn als ein bereits analysirtes Produkt nach längerem Liegen wieder analysirt wurde, ergaben sich andere Zahlenwerthe (C = 41,21 %, H = 4,07 % und C = 41,31 %, H = 4,19 %), auch der Schmelzpunkt der Substanz hatte sich geändert.

o-Toluolsulfinsaures Natrium und SCl_2.

Die Reaction zwischen dem Salz und Chlorschwefel verläuft unter mässiger Wärmeentwicklung. Nach Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs hinterbleibt ein Oel, das in der Kältemischung zu einer weichen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man weisse, glänzende monokline Prismen. Die so gewonnene Trithionverbindung schmilzt bei 138°—139°, ist löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1616 Grm. Substanz gaben 0,2942 Grm. CO_2, entsprechend 0,08023 Grm. C = 49,65 % C und 0,0680 Grm. H_2O, entspr. 0,00755 Grm. H = 4,67 % H.

---

[1]) R. Otto und J. Troeger, Ber. 24, 1137.

II. 0,1623 Grm. Substanz gaben 0,2916 Grm. CO_2, entsprechend 0,07952 Grm. C = 49,0 % C und 0,0630 Grm. H_2O, entspr. 0,0070 Grm. H = 4,31 % H.

III. 0,1209 Grm. Substanz gaben 0,2456 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03373 Grm. S = 27,89 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_2O_4$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{14} = 168	49,12 %	49,65 %	49,0 %	—
H_{14} = 14	4,10 „	4,67 „	4,31 „	—
S_2 = 96	28,71 „	—	—	27,89 %
342	100,00 %.			

α-Naphtalinsulfinsaures Natrium und SCl_2.

Die Umsetzung zwischen dem α-naphtalinsulfinsauren Salz und dem Chlorschwefel geht sehr glatt von statten. Das feste Reactionsprodukt liefert, aus Eisessig umkrystallisirt, glänzende spitzpyramidale bezw. säulenförmig ausgebildete Krystalle. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Trithionverbindung liegt bei 179°—180°. Dieselbe ist leicht löslich in Benzol und Essigäther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

Nachstehende Analysen bestätigen die Zusammensetzung einer Trithionverbindung.

Analysen:

I. 0,1456 Grm. Substanz gaben 0,3132 Grm. CO_2, entsprechend 0,08541 Grm. C = 58,66 % C und 0,0446 Grm. H_2O, entspr. 0,004955 Grm. H = 3,40 % H.

II. 0,1402 Grm. Substanz gaben 0,3001 Grm. CO_2, entsprechend 0,08184 Grm. C = 58,37 % C und 0,0450 Grm. H_2O, entspr. 0,0050 Grm. H = 3,56 % H.

III. 0,1303 Grm. Substanz gaben 0,2250 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0309 Grm. S = 23,71 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_2O_4$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{20} = 240	57,97 %	58,66 %	58,37 %	—
H_{14} = 14	3,40 „	3,40 „	3,56 „	—
S_2 = 96	23,18 „	—	—	23,71 %
O_4 = 64	15,45 „	—	—	—
414	100,00 %.			

β-Naphtalinsulfinsaures Natrium und SCl_2.

Die Umsetzung der beiden Componenten erfolgt ebenso leicht wie in der α-Reihe und liefert ein festes Reactions-

produkt, das nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig feine weisse Krystalle darstellt. Die Krystalle schmelzen bei 153°, sind leicht löslich in Benzol, Essigäther und Chloroform, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Dass in dem gewonnenen Produkte die Trithionverbindung vorliegt, bestätigen die folgenden Analysen.

I. 0,1303 Grm. Substanz gaben 0,2794 Grm. CO_2, entsprechend 0,0762 Grm. C = 58,48 % C und 0,0406 Grm. H_2O, entspr. 0,004511 Grm. H = 3,46 % H.

II. 0,1302 Grm. Substanz gaben 0,2772 Grm. CO_2, entsprechend 0,0756 Grm. C = 58,06 % C und 0,0410 Grm. H_2O, entspr. 0,00455 Grm H = 3,49 % H.

III. 0,1288 Grm. Substanz gaben 0,2061 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02830 Grm. S = 22,85 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_8O_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 57,97 %	58,48 %	58,06 %	—
H = 3,40 „	3,46 „	3,49 „	—
S = 23,18 „	—	—	22,85 %.

Bis jetzt war es nur gelungen, durch Einwirkung von Jod auf sulfinsaure bezw. thiosulfonsaure Salze Verbindungen mit 4 oder höchstens mit 5 Schwefelatomen darzustellen. Durch eine Umsetzung zwischen Halbchlorschwefel und thiosulfonsauren Salzen war aber die Möglichkeit gegeben, Verbindungen mit 6 Schwefelatomen, sog. Hexathionverbindungen, darzustellen. Wir haben diese Versuche ausgeführt und sind in der That zu solchen Verbindungen gelangt, die sich alle als ziemlich beständig erwiesen. Ueber die Versuchsresultate mag nachstehend kurz berichtet sein.

Benzolthiosulfonsaures Kalium und S_2Cl_2.

Das Thiosulfat wurde, fein pulverisirt, in Tetrachlorkohlenstoff suspendirt, langsam mit Halbchlorschwefel zusammengebracht. Das Reactionsprodukt ergab nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig feine weisse Krystalle vom Schmelzp. 84° bis 85°.

Wie die nachstehenden Analysen es darthun, stellen die Krystalle die gewünschte Hexathionverbindung dar. Dieselbe

ist leicht löslich in Benzol und Essigäther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1663 Grm. Substanz gaben 0,2118 Grm. CO_2, entsprechend 0,05776 Grm. C = 34,73 % C und 0,0362 Grm. H_2O, entspr. 0,004022 Grm. H = 2,41 % H.

II. 0,2168 Grm. Substanz gaben 0,2790 Grm. CO_2, entsprechend 0,07609 Grm. C = 35,09 % C und 0,0474 Grm. H_2O, entspr. 0,005266 Grm. H = 2,42 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{10}S_6O_4$:		Gefunden: I.	II.
C_{12} = 144	35,12 %	34,73 %	35,09 %
H_{10} = 10	2,43 „	2,41 „	2,42 „
S_6 = 192	46,82 „	—	—
O_4 = 64	15,60 „	—	—
410	99,97 %.		

p-Toluolthiosulfonsaures Kalium und S_2Cl_2.

Die Darstellung geschah analog dem Benzolderivat. Das Reactionsprodukt liefert nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig weisse nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 108°. Dieselben sind leicht löslich in Benzol und Essigäther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die nachstehenden Analysen stimmen auf die erwartete Hexathionverbindung.

Analysen:

I. 0,1869 Grm. Substanz gaben 0,2622 Grm. CO_2, entsprechend 0,071509 Grm. C = 38,26 % C und 0,0534 Grm. H_2O, entspr. 0,00593 Grm. H = 3,17 % H.

II. 0,1086 Grm. Substanz gaben 0,3496 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04801 Grm. S = 44,20 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}.H_{14}.S_6O_4$		Gefunden: I.	II.
C_{14} = 168	38,35 %	38,26 %	—
H_{14} = 14	3,20 „	3,17 „	—
S_6 = 192	43,83 „	—	44,20 %
O_4 = 64	14,61 „	—	—
438	99,99 %.		

o-Toluolthiosulfonsaures Kalium und S_2Cl_2.

Das Reactionsprodukt bestand aus einem dicken, zähen Oele, das auch nach längerem Aufbewahren nicht erstarrte.

Dasselbe wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung nach dem Filtriren und Trocknen verdunstet, da alle anderen Reinigungsversuche erfolglos blieben.

Dass in diesem Oele thatsächlich die Hexathionverbindung vorliegt, bestätigt die nachstehende Analyse.

Analyse:

0,1658 Grm. Substanz gaben 0,2330 Grm. CO_2, entspr. 0,06354 Grm. C = 38,32 % C und 0,0543 Grm. H_2O, entsprechend 0,00603 Grm. H = 3,63 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_6O_4$:	Gefunden:
C = 38,35 %	38,32 %
H = 3,20 „	3,63 „.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium und S_2Cl_2.

Wenn man analog den obigen Versuchen beim Zusammenbringen der Componenten verfährt, so gewinnt man ein Produkt von harziger Beschaffenheit, die es nach längerer Aufbewahrung nicht verloren hat. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig lässt es sich reinigen und liefert dann feine weisse, mikroskopisch kleine Krystalle, die bei 148° schmelzen und in den üblichen Lösungsmitteln löslich sind.

Dass in dem so gereinigten Produkte die Hexathionverbindung, wenn auch nicht gerade in sehr reiner Beschaffenheit vorliegt, ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich.

Analysen:

I. 0,1516 Grm. Substanz gaben 0,2576 Grm. CO_2, entsprechend 0,070254 Grm. C = 46,34 % C und 0,0367 Grm. H_2O, entspr. 0,004077 Grm. H = 2,68 % H.

II. 0,1614 Grm. Substanz gaben 0,2743 Grm. CO_2, entsprechend 0,074809 Grm. C = 46,35 % C und 0,0378 Grm. H_2O, entspr. 0,00420 Grm. H = 2,60 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_6O_4$:		Gefunden: I.	II.
C_{20} = 240	47,05 %	46,34 %	46,35 %
H_{14} = 14	2,74 „	2,68 „	2,60 „
S_6 = 192	37,64 „	—	—
O_4 = 64	12,55 „	—	—
510	99,98 %.		

Die so gewonnene Hexathionverbindung schmilzt bei 148° und ist in den üblichen Lösungsmitteln löslich. Eine weitere

Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren war ausgeschlossen, da beim längeren Erhitzen mit Eisessig eine Spaltung eintrat. So erhielten wir in einem derartigen Falle bei der Elementaranalyse nachfolgende Werthe: C = 48,4%, H = 2,75% und C = 48,86%, H = 3,00%, während die obige Formel für die Hexathionverbindung C = 47,05%, H = 2,74% verlangt.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium und S_2Cl_2.

Die analog der α-Reihe dargestellte Hexathionverbindung gab nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig ein feines weisses Pulver, das unter dem Mikroskope betrachtet, kugelige Gebilde darstellt. Die Verbindung schmilzt bei 90°—94°, zeigt also keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie ist leicht löslich in Benzol und Essigäther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,1502 Grm. Subst. gaben 0,2604 Grm. CO_2, entspr. 0,071018 Grm. C = 47,27 % C und 0,0412 Grm. H_2O, entsprechend 0,00157 Grm. H = 3,04 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}.S_6O_4$:	Gefunden:
C = 47,05 %	47,27 %
H = 2,74 „	3,04 „.

Während sogenannte Pentathionverbindungen sowohl von Blomstrand als auch von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit R. Otto erhalten wurden, entstanden sie doch nie unmittelbar, sondern immer in Folge einer secundären Reaction. Glatt lassen sich dieselben nach dem von uns eingeschlagenen Wege durch Einwirkung von reinem unzersetzten Chlorschwefel auf die thiosulfonsauren Salze gewinnen. Man lässt die Componenten unter den oben beschriebenen Bedingungen auf einander einwirken. Das Ende der Reaction erkennt man meist an einer deutlichen Gelbfärbung.

Benzolthiosulfonsaures Kalium und SCl_2.

Das Reactionsprodukt, nach dem üblichen Verfahren dargestellt, reinigt man durch Umkrystallisiren aus Eisessig. Die

so gewonnene Pentathionverbindung bildet dann mikroskopisch feine, glasglänzende Krystalle vom Schmelzp. 103°. Sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, wenig löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Nachstehende Analysen zeigen, dass in dem beschriebenen Produkte die Pentathionverbindung vorliegt.

Analysen:

I. 0,1491 Grm. Substanz gaben 0,2102 Grm. CO_2, entsprechend 0,05732 Grm. C = 38,44 % C und 0,0386 Grm. H_2O, entspr. 0,004288 Grm. H = 2,87 % H.

II. 0,1500 Grm. Substanz gaben 0,2113 Grm. CO_2, entsprechend 0,05762 Grm. C = 38,41 % C und 0,0388 Grm. H_2O, entspr. 0,004311 Grm. H = 2,87 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{10}S_5O_4$:		Gefunden: I.	II.
C_{12} = 144	38,09 %	38,44 %	38,41 %
H_{10} = 10	2,64 „	2,87 „	2,87 „
S_5 = 160	42,32 „	—	—
O_4 = 64	16,93 „	—	—
378	99,98 %.		

p-Toluolthiosulfonsaures Kalium und SCl_2.

Die entsprechende Pentathionverbindung wird glatt und rein gebildet, wenn man die Componenten unter den nötigen Vorsichtsmaassregeln aufeinander reagiren lässt. Behandelt man das Reactionsprodukt mit siedendem Eisessig, so geht der grösste Antheil in Lösung. Sowohl der in Form von weissen, spitzpyramidenförmigen Krystallen aus der Lösung abgeschiedene Antheil, als auch der schwer lösliche Rückstand bestanden aus Pentathionverbindung. Dieselbe schmilzt bei 180°, ist leicht löslich in Benzol und Essigäther, wenig löslich in Methylalkohol, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1549 Grm. Substanz gaben 0,2360 Grm. CO_2, entsprechend 0,06436 Grm. C = 41,54 % C und 0,0486 Grm. H_2O, entspr. 0,00540 Grm. H = 3,48 % H.

II. 0,1564 Grm. Substanz gaben 0,2395 Grm. CO_2, entsprechend 0,06531 Grm. C = 41,76 % C und 0,0475 Grm. H_2O, entspr. 0,005277 Grm. H = 3,37 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_5O_4$:		Gefunden: I.	II.
C_{14} = 168	41,37 %	41,54 %	41,76 %
H_{14} = 14	3,44 „	3,48 „	3,87 „
S_5 = 168	39,40 „	—	—
O_4 = 64	15,76 „	—	—
406	99,97 %.		

o-Toluolthiosulfonsaures Kalium und SCl_2.

Das aus Eisessig umkrystallisirte Rohprodukt liefert feine, weisse, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 124°—125°, die in den üblichen Lösungsmitteln sich lösen. Dass in der beschriebenen Verbindung die Pentathionverbindung vorliegt, bestätigen die nachstehender Analysen.

Analysen:

I. 0,1331 Grm. Substanz gaben 0,1998 Grm. CO_2, entsprechend 0,0545 Grm. C = 40,94 % C und 0,0466 Grm. H_2O, entspr. 0,00517 Grm. H = 3,88 % H.

II. 0,1336 Grm. Substanz gaben 0,2002 Grm. CO_2, entsprechend 0,0546 Grm. C = 40,86 % C und 0,0462 Grm. H_2O, entspr. 0,005133 Grm. H = 3,84 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_5O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 41,37 %	40,94 %	40,86 %
H = 3,44 „	3,88 „	3,84 „.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium und SCl_2.

Die Einwirkung der beiden Componenten geht glatt von statten. Das Reactionsprodukt wurde durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und bildet dann feine, weisse Krystalle vom Schmelzp. 167°—168°. Dass in dem so gewonnenen Produkte die Pentathionverbindung vorliegt, lehrt die nachstehende Analyse.

Analyse:

0,1738 Grm. Subst. gaben 0,3142 Grm. CO_2, entspr. 0,08569 Grm. C = 49,47 % C und 0,0451 Grm. H_2O, entspr. 0,005011 Grm. H = 2,89 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_5O_4$:		Gefunden:
C_{20} = 240	50,21 %	49,47 %
H_{14} = 14	2,92 „	2,89 „
S_5 = 160	33,47 „	—
O_5 = 64	13,40 „	—
478	100,0 %.	

Der Kohlenstoffgehalt ist allerdings etwas niedrig bei der vorstehenden Analyse, doch dürfte dies darauf zurückzuführen sein, dass das zur Umsetzung angewandte α-naphtalinthiosulfonsaure Salz nur äusserst schwierig in ganz reinem Zustande gewonnen wird.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium und SCl_2.

Das durch Einwirkung der beiden Componenten erhaltene Reactionsprodukt liefert nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig feine weisse Krystalle (siehe oben).

Analyse:

0,1508 Grm. Subst. gaben 0,2782 Grm. CO_2, entspr. 0,07587 Grm. C = 50,31 % C und 0,0417 Grm. H_2O, entsprechend 0,004633 Grm. H = 3,07 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{14}S_5O_4$:	Gefunden:
C = 50,21 %	50,31 %
H = 2,92 „	3,07 „.

Aus dem bisher Angeführten ergiebt sich, dass die sogen. Tetrathionverbindungen nur in rohem Zustande unzersetzt sich gewinnen lassen, ein Umkrystallisiren aber schon nicht vertragen, während die Trithion- und auch die Pentathionverbindungen beständige Körper darstellen und die Hexathionverbindungen hinsichtlich ihrer Beständigkeit gewissermaassen eine Mittelstellung zwischen den Tetrathionverbindungen einerseits und den Tri- und Pentathionverbindungen andrerseits einnehmen.

Wir haben nun schliesslich, soweit es nicht schon ausgeführt war, Mercaptane mit S_2Cl_2 und SCl_2 behandelt und haben so Polysulfide erhalten. Einige Polysulfide finden sich in der Litteratur bereits angegeben, so z. B. das Benzoltetrasulfid, $(C_6H_5)_2S_4$, das Milch aus Phenylmercaptan und S_2Cl_2 dargestellt hat, sowie das p-Toluoltetrasulfid, auf analoge Weise aus Thiokresol gewonnen. Gewisse Polysulfide sind auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Sulfinsäuren in concentrirter alkoholischer Lösung dargestellt worden, vergleiche

unter anderem R. Otto und W. Voigtländer. Soweit daher derartige Polysulfide noch nicht bekannt waren und soweit es in den Rahmen dieser Arbeit passte, haben wir dieselben aus den entsprechenden Mercaptanen durch Einwirkung von S_2Cl_2 und SCl_2 dargestellt. Im Anschluss hieran haben wir dann noch einige Polysulfide aus der Fettreihe auf analoge Weise gewonnen.

Phenylmercaptan und SCl_2.

Mercaptane und Chlorschwefel setzten sich glatt im Sinne der nachstehenden Gleichung um:

$$2C_6H_5SH + SCl_2 = 2HCl + (C_6H_5S)_2S.$$

Zu der Lösung des Mercaptans in Schwefelkohlenstoff giebt man tropfenweise den Chlorschwefel. Anfangs wird die Flüssigkeit milchig, sobald man aber deutlich die Reactionswärme wahrnehmen kann, wird die Flüssigkeit wieder vollkommen klar. Ist die Umsetzung vollendet, wäscht man kräftig mit Wasser und schwacher Sodalösung und dunstet schliesslich den Schwefelkohlenstoff ab. Man erhält dann ein Oel, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse Werthe gab, die auf Benzoltrisulfid stimmen. Das Trisulfid bildet ein goldgelbes, leicht bewegliches Oel von schwachem Geruch. Es ist leicht löslich in Benzol und Aether, löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Wasser.

Analyse:

0,1633 Grm. Substanz gaben 0,3458 Grm. CO_2, entspr. 0,0943 Grm. C = 57,74 % C und 0,0612 Grm. H_2O, entsprechend 0,007133 Grm. H = 4,36 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{10}S_3$:	Gefunden:
C = 57,60 %	57,74 %
H = 4,00 „	4,36 „.

p-Tolylmercaptan und SCl_2.

Lässt man langsam den Chlorschwefel auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Mercaptan einwirken, so findet unter Salzsäureentwicklung, jedoch ohne starke Erwärmung, die Umsetzung statt. Man gewinnt dann ein gelb gefärbtes Oel, das allmählich

erstarrt und aus viel Eisessig umkrystallisirt wird. Auf diese Weise von den öligen Beimengungen befreit, bildet es nach weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol ein weisses Krystallpulver. Das so gewonnene Trisulfid schmilzt bei 76°—77°. Es löst sich in Benzol und Alkohol, unlöslich ist es dagegen in Wasser.

Analysen:

I. 0,1548 Grm. Substanz gaben 0,3410 Grm. CO_2, entsprechend 0,0930 Grm. C = 60,1 % C und 0,0762 Grm. H_2O, entspr. 0,008466 Grm. H = 5,46 % H.

II. 0,1580 Grm. Substanz gaben 0,3366 Grm. CO_2, entsprechend 0,0918 Grm. C = 60,0 % C und 0,0732 Grm. H_2O, entspr. 0,00813 Grm. H = 5,31 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 60,43 %	60,1 %	60,0 %
H = 5,03 „	5,46 „	6,31 „.

o-Tolylmercaptan und SCl_2.

Lässt man Chlorschwefel auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Mercaptan einwirken, so vollzieht sich die Reaction ziemlich lebhaft. Das Reactionsprodukt bildet ein gelbes Oel, schwerer als Wasser.

Analyse:

0,1648 Grm. Substanz gaben 0,3630 Grm. CO_2, entspr. 0,0990 Grm. C = 60,1 % C und 0,0742 Grm. H_2O, entsprechend 0,00824 Grm. H = 5,0 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_3$:	Gefunden:
C = 60,43 %	60,1 %
H = 5,03 „	5,0 „.

α-Naphtylmercaptan und S_2Cl_2.

Das in der üblichen Weise dargestellte Produkt bildet ein dickes Oel, das nach kurzer Zeit erstarrt und nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig feinkörnige, gelb gefärbte rhomboëdrische Krystalle darstellt. Das so gewonnene Tetrasulfid schmilzt bei 102°, löst sich leicht in Benzol und Essigäther, ist löslich in Chloroform und Benzin, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1553 Grm. Subst. gaben 0,3572 Grm. CO_2, entspr. 0,0974 Grm. C = 62,7 % C und 0,0574 Grm. H_2O, entspr. 0,00637 Grm. H = 4,1 % H.

II. 0,1512 Grm. Substanz gaben 0,3480 Grm. CO_2, entsprechend 0,0949 Grm. C = 62,8 % C und 0,0523 Grm. H_2O, entspr. 0,00581 Grm. H = 3,8 % H.

III. 0,2500 Grm. Substanz gaben 0,6053 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,08313 Grm. S = 33,2 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 62,8 %	62,7 %	62,8 %	—
H = 3,7 „	4,1 „	3,8 „	—
S = 33,5 „	—	—	33,2 %.

α-Naphtylmercaptan und SCl_2.

Das Reactionsprodukt bildet ein dickflüssiges, nach längerem Stehen fest werdendes Oel. Dasselbe wurde behufs Reinigung in Benzol gelöst, und die Lösung nach dem Filtriren durch Abdunsten vom Lösungsmittel befreit. Das so gewonnene Trisulfid konnte nach längerem Stehen über Schwefelsäure zum grössten Theil in fester Form erhalten werden und lieferte dann aus sehr viel Eisessig schwach gelb gefärbte, mikroskopisch feine Krystalle vom Schmelzp. 74°—75°.

Analyse:

0,1756 Grm. Subst. gaben 0,4394 Grm. CO_2, entspr. 0,11983 Grm. C = 68,24 % C und 0,0702 Grm. H_2O, entspr. 0,00780 Grm. H = 4,44 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_3$:	Gefunden:
C = 68,57 %	68,24 %
H = 4,00 „	4,44 „.

β-Naphtylmercaptan und S_2Cl_2.

Das Reactionsprodukt bildete ein gelb gefärbtes Oel, das zu einer Krystallmasse erstarrte. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es ein schwach gelb gefärbtes Pulver. Das so gewonnene Tetrasulfid schmilzt bei 100°—101° und ist in den üblichen Lösungsmitteln löslich.

Analysen:

I. 0,1521 Grm. Substanz gaben 0,3510 Grm. CO_2, entsprechend 0,09572 Grm. C = 62,93 % C und 0,0562 Grm. H_2O, entspr. 0,00624 Grm. H = 4,10 % H.

II. 0,2507 Grm. Substanz gaben 0,6066 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,08331 Grm. S = 33,23 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 62,8 %	62,93 %	—
H = 3,7 „	4,1 „	—
S = 33,5 „	—	33,23 %.

β-Naphtylmercaptan und SCl_2.

Das Reactionsgemisch stellt eine feste, schwach gelb gefärbte Krystallmasse dar, die in heissem Eisessig aufgenommen nach dem Erkalten des Lösungsmittels sich als feines, weisses, amorphes Pulver abscheidet. Das so gewonnnene Trisulfid schmilzt bei 108°—109°, ist löslich in Benzol und Essigäther, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1542 Grm. Substanz gaben 0,3880 Grm. CO_2, entsprechend 0,10581 Grm. C = 68,61 % C und 0,0620 Grm. H_2O, entspr. 0,00688 Grm. H = 4,46 % H.

II. 0,1256 Grm. Substanz gaben 0,2534 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0348 Grm. S = 27,7 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 68,6 %	68,61 %	—
H = 4,0 „	4,46 „	—
S = 27,4 „	—	27,7 %.

Wir haben schliesslich noch auf Amylmercaptan Halbchlorschwefel und Chlorschwefel einwirken lassen und führen nachstehend diese beiden Polysulfide der Fettreihe mit an.

Amylmercaptan und S_2Cl_2.

Das Amyltetrasulfid bildet sich glatt, wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Componenten auf einander reagiren lässt. Das Tetrasulfid bildet ein dünnflüssiges, lichtgelbes Oel, ist löslich in Benzol, Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1658 Grm. Substanz gaben 0,2704 Grm. CO_2, entsprechend 0,0737 Grm. C = 44,47 % C und 0,1262 Grm. H_2O, entspr. 0,01402 Grm. H = 8,45 % H.

II. 0,1367 Grm. Substanz gaben 0,4720 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,06482 Grm. S = 47,4 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{22}S_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 44,44 %	44,47 %	—
H = 8,14 „	8,45 „	—
S = 47,4 „	—	47,4 %.

Amylmercaptan und SCl_2.

Das Reactionsprodukt bildet ein goldgelbes, leicht bewegliches Oel von unangenehmem Geruch. Es löst sich in den üblichen Lösungsmitteln.

Analysen:

I. 0,1508 Grm. Substanz gaben 0,2796 Grm. CO_2, entsprechend 0,07625 Grm. C = 50,56 % C und 0,1214 Grm. H_2O, entspr. 0,01348 Grm. H = 8,94 % H.

II. 0,1370 Grm. Substanz gaben 0,4040 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,05548 Grm. S = 40,49 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{22}S_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 50,42 %	50,56 %	—
H = 9,42 „	8,94 „	—
S = 40,33 „	—	40,49 %.

Nachstehend mögen nochmals kurz die in dieser Arbeit beschriebenen Produkte zusammengestellt sein.

1. Sulfobenzolsulfid, $(C_6H_5SO_2)_2S$. Weisse, glänzende Nadeln. Schmelzp. 133°.

2. Sulfobenzoldisulfid, $(C_6H_5SO_2)_2S_2$. Weisses Krystallmehl. Schmelzp. 76°—77°.

3. Sulfobenzoltrisulfid, $(C_6H_5SO_2)_2S_3$. Glänzende Krystalle. Schmelzp. 103°.

4. Sulfobenzoltetrasulfid, $(C_6H_5SO_2)_2S_4$. Feine weisse Krystalle. Schmelzp. 84°—85°.

5. p-Sulfotoluolsulfid, $(C_7H_7SO_2)_2S$. Weisse Nadeln. Schmelzp. 136°.

6. p-Sulfotoluoldisulfid, $(C_7H_7SO_2)_2S_2$. Weisses Pulver vom Schmelzp. 98°—100°.

7. p-Sulfotoluoltrisulfid, $(C_7H_7SO_2)_2S_3$. Feine weisse Krystalle. Schmelzp. 180°.

8. p-Sulfotoluoltetrasulfid, $(C_7H_7SO_2)_2S_4$. Nadelförmige Krystalle. Schmelzp. 108°.

9. o-Sulfotoluolsulfid, $(C_7H_7SO_2)_2S$. Weisse, glänzende Krystalle. Schmelzp. 138°—139°.

10. o-Sulfotnluoltrisulfid, $(C_7H_7SO_2)_2S_3$. Feine, weisse Krystalle. Schmelzp. 124°—125°.

11. o-Sulfotoluoltetrasulfid, $(C_7H_7SO_2)_2S_4$. Schwach gelb gefärbtes Oel.

12. α-Sulfonaphtylsulfid, $(C_{10}H_7SO_2)_2S$. Säulenförmige Krystalle. Schmelzp. 179°—180°.

13. α-Sulfonaphtyltrisulfid, $(C_{10}H_7SO_2)_2S_3$. Feine, weisse Krystalle. Schmelzp. 167°—168°.

14. α-Sulfonaphtyltetrasulfid, $(C_{10}H_7SO_2)_2S_4$. Feine, weisse Krystalle. Schmelzp. 148°.

15. β-Sulfonaphtylsulfid, $(C_{10}H_7SO_2)_2S$. Feine, weisse Krystalle. Schmelzp. 153°.

16. β-Sulfonaphtyltrisulfid, $(C_{10}H_7SO_2)_2S_3$. Feines, weisses Krystallpulver. Schmelzp. 130°—132°.

17. β-Sulfonaphtyltetrasulfid, $(C_{10}H_7SO_2)_2S_4$. Feines, weisses Pulver. Schmelzp. 90°—94°.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, gelang es nicht, ein Disulfid in der o-Toluolreihe sowie in den beiden Naphtalinreihen darzustellen. Die entsprechenden Disulfide (Tetrathionverbindungen) in der p-Toluol- und Benzolreihe lassen sich darstellen, sind aber wenig beständig. Von Polysulfiden sind nachfolgende in dieser Arbeit beschrieben:

1. Benzoltrisulfid, $(C_6H_5)_2S_3$. Oel.

2. p-Toluoltrisulfid, $(C_7H_7)_2S_3$. Krystallpulver. Schmelzpunkt 76°—77°.

3. o-Toluoltrisulfid, $(C_7H_7)_2S_3$. Oel.

4. α-Naphtyltrisulfid, $(C_{10}H_7)_2S_3$. Feine Krystalle. Schmelzpunkt 74°—75°.

5. β-Naphtyltrisulfid, $(C_{10}H_7)_2S_3$. Pulver. Schmelzpunkt 108°—109°.

6. α-Naphtyltetrasulfid, $(C_{10}H_7)_2S_4$. Rhomboëder. Schmelzpunkt 102°.

7. β-Naphtyltetrasulfid, $(C_{10}H_7)_2S_4$. Pulver. Schmelzpunkt 100°—101°.

8. Amyltrisulfid, $(C_5H_{11})_2S_3$. Oel.

9. Amyltetrasulfid, $(C_5H_{11})_2S_4$. Oel.

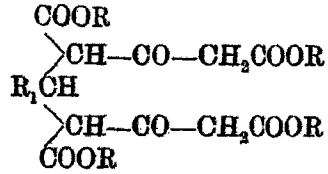
Regelmässigkeiten bezüglich der Schmelzpunkte der angeführten Schwefelverbindungen weisen die angeführten Produkte im Allgemeinen nicht auf, nur in einzelnen Fällen beobachtet man, dass durch die weitere Einführung von Schwefelatomen der Schmelzpunkt erniedrigt wird, doch gilt dies nicht allgemein.

Ueber Tetrahydropyronverbindungen;[1])

von

P. Petrenko-Kritschenko.

Die Condensation der Aldehyde mit Ketonsäuren ist eine gut bekannte alte Reaction, sodass man kaum etwas Interessantes bei der Untersuchung neuer Beispiele solcher Condensationen erwarten konnte. Diese Erwartung war um so mehr berechtigt, weil das Object meiner Studien — der Acetondicarbonsäureäther — in dieser Richtung schon untersucht war. Knoevenagel hat bei der Condensation dieses Aethers mit Aldehyden Verbindungen von allgemeiner Formel



bekommen.[2])

Mir gelang es, bei abgeänderten Bedingungen andere Resultate zu erzielen. Besonderes Interesse bieten die allgemeinen Ergebnisse betreffs der gegenseitigen Beeinflussung der Radicale, die an dem von mir gesammelten Material klar hervortreten.

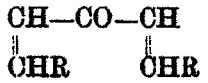
Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Einführung von Alkylen bei vielen Reactionen die Ringbildung befördert. Ich

---

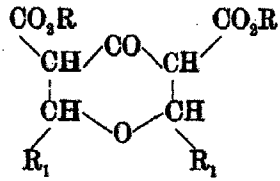
[1]) Vorläufige Mittheilungen: Ber. **30**, 2801; **31**, 1508; **32**, 809.

[2]) Ann. Chem. **288**, 322.

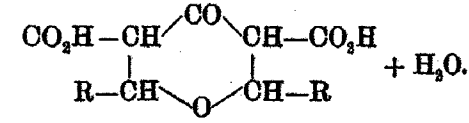
habe gezeigt, dass die Carboxalkylgruppen manche Reactionen in derselben Richtung beeinflussen. Während Claisen bei der Condensation des Acetons mit Aldehyden ungesättigte Ketone



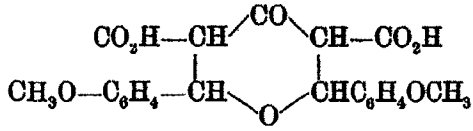
bekommen hat[1]), entstehen nach meinen Versuchen[2]) bei der Reaction der Aldehyde auf Acetondicarbonsäureester cyclische Verbindungen vom Typus:



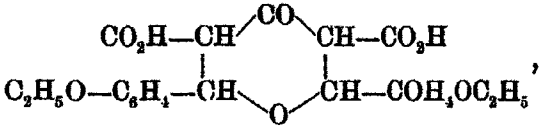
Diese Verbindungen nenne ich substituirte Tetrahydropyrone. Noch eleganter trat der Einfluss der Substituenten hervor beim Studium der Condensationsprodukte der aromatischen Aldehyde mit Acetondicarbonsäure. Acetondicarbonsäure, als ein substituirtes Aceton, giebt cyclische Tetrahydropyronsäuren:



Ich habe zwei Repräsentanten dieser Reihe untersucht,

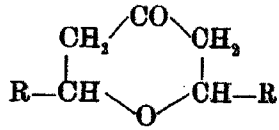


und

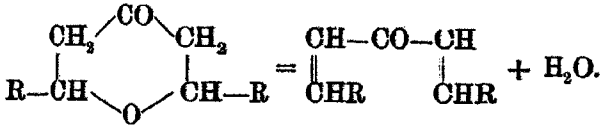


[1]) Ann. Chem. 223, 137. [2]) Ber. 29, 994 u. 2051.

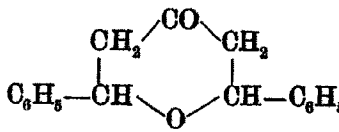
die leicht Kohlensäure abspalten und in Hydropyrone

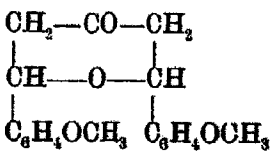


übergehen. Beim Abspalten der Kohlensäure entfernen wir Substituenten, denen die Entstehung der cyclischen Verbindungen zu danken ist. Die Hydropyrone bilden daher unbeständige Systeme und gehen bei einigen Bedingungen unter Ringöffnung glatt in ungesättigte Ketone über:

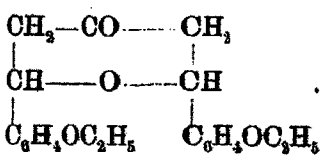


Solche Umwandlungen sind an folgenden Hydropyronen constatirt worden:

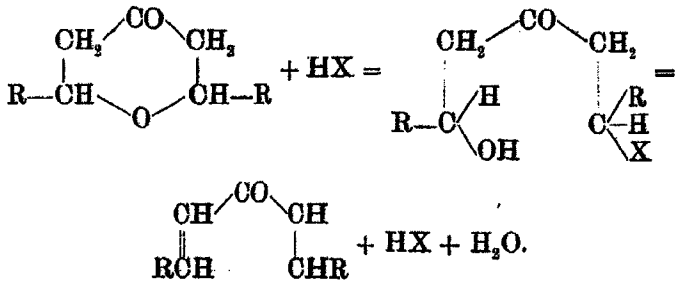




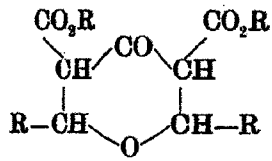
und



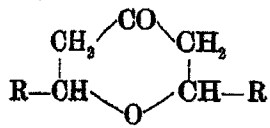
Es genügt, diese Tetrahydropyrone kurze Zeit (20 Minuten lang) in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen HCl, HNO_3, H_2SO_4 etc. zu erwärmen, um sie glatt in ungesättigte Ketone überzuführen. Verdünnte Essigsäure wirkt ebenso, nur dass die Umwandlung langsamer vorschreitet. Eisessig ist nicht in dieser Art wirksam. Erwärmen allein bewirkt die Umwandlung der Hydropyrone in ungesättigte Ketone nicht; ebenso unwirksam ist das wasserentziehende Mittel — Essigsäureanhydrid. Daher glaube ich, dass die Reaction nicht nach dem früher angenommenen Schema verläuft, sondern so, dass zuerst die Säure sich addirt und dann die Abspaltung der Säure und des Wassers stattfindet:



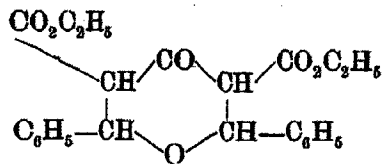
In vollem Einklange mit oben entwickelter Vorstellung über den Einfluss der Substituenten befindet es sich auch, dass Hydropyrone mit Substituenten neben der Carbonylgruppe



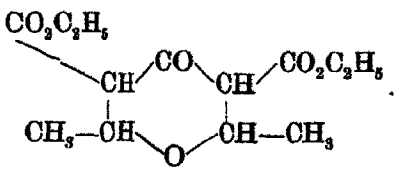
unter Umständen, bei welchen Hydropyrone



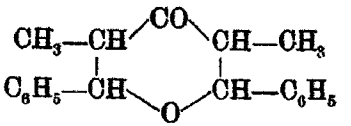
leicht umgewandelt werden, sich gar nicht verändern. Das Ausbleiben der Umwandlung bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung mit Säuren habe ich beobachtet an



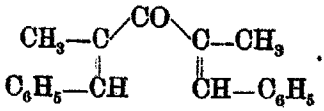
und



Meine Beobachtungen bestätigend, findet Vorländer, dass auch



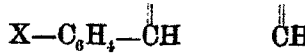
unter diesen Bedingungen sich gar nicht ändert. Wird aber dieses Hydropyron energischeren Einflüssen ausgesetzt, so verwandelt es sich auch in das ungesättigte Keton:



Es mag hinzugefügt werden, dass Hydropyrone nicht nur aus carboxylirten Acetonen (Acetondicarbonsäure und Acetondicarbonsäureester) gebildet werden; Vorländer hat später gezeigt, dass alkylirte Acetone (Diäthylketon und Dipropylketon) mit Aldehyden ebenso Hydropyrone geben.[2])

Wir stehen also scheinbar vor einer Thatsache von allgemeiner Bedeutung: Substituenten überhaupt, ungeachtet ihres verschiedenen Charakters (Alkyle, Carboxyle, Carboxalkyle), erleichtern den Verlauf der Reactionen, die zu cyclischen Verbindungen führen; sobald wir diese Substituenten entfernen, entstehen unbeständige Verbindungen, die leicht in solche mit offener Kette übergehen.

Das weitere Studium der Hydropyronverbindungen zeigte mir jedoch, dass der in Rede stehenden Regel keine allgemeine Geltung zukommt; sie ist ein besonderer Fall der gegenseitigen Beeinflussung der Radicale im Molekül, und dieser Einfluss kann bisweilen sich auch anders bethätigen. Bei der Condensation von Benzaldehyd, Methyl- und Aethylsalicylaldehyd mit Acetondicarbonsäure bilden sich Tetrahydropyrondicarbonsäuren und, nach Abspaltung von Kohlensäure, Tetrahydropyrone; unter denselben Umständen geben aber m- und p-Nitrobenzaldehyd, sowie m-Chlorbenzaldehyd ungesättigte Ketone:

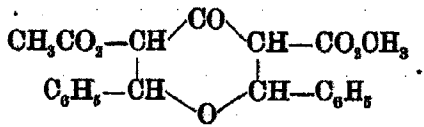


Man kann vorläufig als Regel aufstellen, dass die Condensation der Acetondicarbonsäure mit Benzaldehyd und mit substituirten

[1]) Ber. 31, 1886. [2]) Ber. 29, 1352 u. 30, 2261.

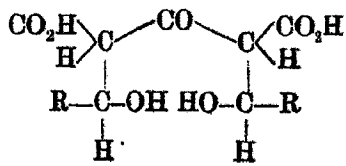
Benzaldehyden fast ausschliesslich zu cyclischen Verbindungen führt, wenn der Substituent im Benzaldehyd neutral ist, aber zu ungesättigten Ketonen, wenn der Substituent ein Säurerest ist.

Als eine weitere Bestätigung des mannigfaltigen Einflusses der Substituenten führe ich folgende Thatsache auf. Die Condensation des Acetondicarbonsäuremethyläthers mit Benzaldehyd giebt in guter Ausbeute ausschliesslich Hydropyronderivat:

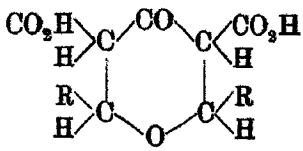


Unter denselben Bedingungen geht die Condensation mit Methylsalicylaldehyd in zwei Richtungen vor sich und giebt ein entsprechendes Hydropyron und ungesättigtes Keton zugleich.

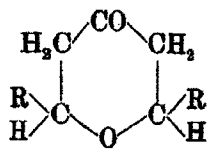
Diese Thatsachen kann man erklären, wenn man annimmt, dass in erster Linie Aldolcondensation eintritt. Das intermediäre Aldol kann je nach der gegenseitigen Beeinflussung der Radicale CO_2H, R und Hydroxyl entweder die Configuration



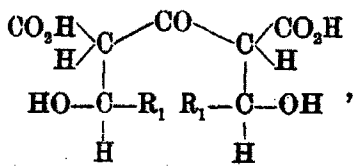
haben, woraus sich die cyclischen



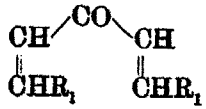
und



ableiten; oder die Configuration



die unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser



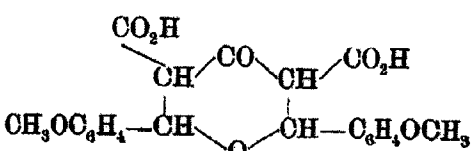
giebt.

Die Condensation der Acetondicarbonsäure mit substituirten Benzaldehyden entspricht der ersten Configuration, wenn die Substituenten neutral, der zweiten, wenn sie sauer sind.

Mit entsprechenden Abänderungen kann diese Erklärung auch im Falle der Reaction des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd und Methylsalicylaldehyd angewandt werden.

Condensation der Acetondicarbonsäure mit Methylsalicyl-aldehyd.

Eine Mischung aus 2 Mol.-Gew. Aldehyd und 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäure wird mit dem gleichen Volum Essigsäure übergossen und unter Abkühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Ueber Nacht gesteht die Flüssigkeit zu einer compacten Krystallmasse, die mit Essigsäure gewaschen, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wird; diese farblosen Krystalle sind o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyrondicarbonsäure:



Diese Säure ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, Essigsäure und kaltem Alkohol, etwas leichter in heissem. Sie schmilzt unter Kohlensäureabgabe und hat daher keinen bestimmten Schmelzpunkt. Langsam erhitzt, schmilzt sie bei 140°, bei schnellem Erhitzen gegen 170°. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid rothe Färbung.

0,116 Grm. gaben 0,2666 Grm. CO_2 und 0,0564 Grm. H_2O.

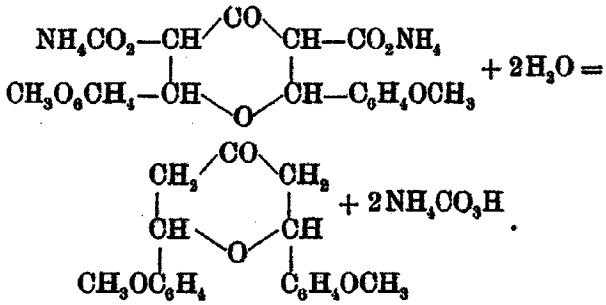
	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_8$:
C	62,7 %	63,0 %
H	5,4 „	5,0 „.

Da die Salze der Säure sehr unbeständig sind, so wurde die Säure-Eigenschaft durch Titration ermittelt.

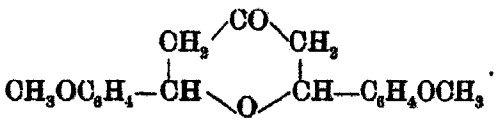
0,1929 Grm. brauchten 9,2 Ccm. $\frac{n}{10}$-Alkalilösung.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_8K_2$:
K	15,6 %	16,3 %.

Die Salze zerfallen sehr leicht schon in Lösung unter Abscheidung von Kohlensäuresalzen, besonders beim Erwärmen, und gehen in Hydropyrone über:



Dieses Verhalten bietet einen bequemen Weg zur Darstellung des Hydropyrons; man löst die Säure in überschüssigem Ammoniak und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, ist reines o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyron,



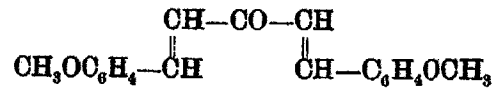
Das Hydropyron erhält man auch aus der Säure direct, wenn man sie bis zur völligen Abspaltung von Kohlensäure erhitzt; das zuerst beschriebene Verfahren ist aber bequemer. Das Hydropyron schmilzt bei 170°, ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, etwas leichter in Benzol.

0,2291 Grm. gaben 0,611 CO_2 und 0,128 H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4$:
C	72,7 %	73,1 %
H	6,2 „	6,4 „.

Wie andere Tetrahydropyrone, geht auch dieses Hydropyron beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in das entsprechende ungesättigte Keton über. Wird aber die alkoholische Lösung des Hydropyrons mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so vollzieht sich dieser Ueber-

gang glatt in 15 Minuten. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe, schuppenförmige Krystalle des Ketons



aus, das bei 123° schmilzt.

Dieses Keton ist in Wasser nicht löslich, in heissem Alkohol löst es sich ziemlich leicht.

0,2036 Grm. gaben 0,577 Grm. CO_2 und 0,112 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3$:
C	77,3 %	77,5 %
H	6,1 „	6,1 „

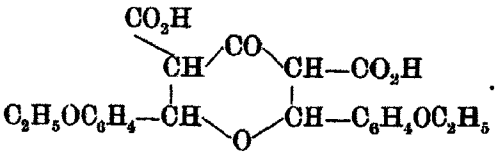
Bei Zusatz von Brom zur Lösung des Ketons in Chloroform bildet sich das Bromid $C_{19}H_{18}O_3Br_4$, das beim Abdampfen des Chloroforms als eine weisse Masse hinterbleibt. Das Bromid wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 197° und löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol.

0,1865 Grm. gaben 0,226 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3Br_4$:
Br	51,6 %	52,1 %.

Condensation der Acetondicarbonsäure mit Aethylsalicylaldehyd.

Dem Vorgehenden ganz analog erhält man durch Condensation von Aethylsalicylaldehyd und Acetondicarbonsäure o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrondicarbonsäure,



Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie weisse Krystalle; sie ist in Wasser nicht, in Aether, Benzol und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol aber ziemlich löslich. In alkoholischer Lösung giebt die Säure eine rothe Färbung mit Eisenchlorid; rasch erhitzt, schmilzt sie bei 170°, sonst bei 140°.

0,1592 Grm. gaben 0,3721 0,3721 Grm. CO_2 und 0,0805 Grm. H_2O.

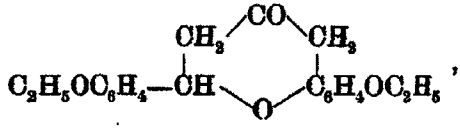
	Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_5$:
C	63,8 %	64,4 %
H	5,7 „	5,6 „.

Die sauren Eigenschaften sind auch hier durch Titration bestimmt worden.

0,2843 Grm. brauchten 12,9 Ccm. $\frac{n}{10}$-Alkalilösung.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_5K_2$:
K	15,1 %	15,4 %.

Das Ammoniumsalz eignet sich am besten, um die Säure in das entsprechende Hydropyron überzuführen. Dampft man die Lösung des Ammoniumsalzes auf dem Wasserbade ab, so hinterbleibt fast reines Hydropyron. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet dieses o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyron,

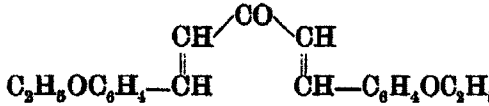


weisse, bei 126° schmelzende Krystalle, die in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer und im Wasser gar nicht löslich sind.

0,1888 Grm. gaben 0,5124 Grm. CO_2 und 0,1171 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{24}O_4$:
C	74,0 %	74,1 %
H	6,9 „	7,0 „.

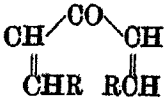
Wird das Hydropyron in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es glatt in ein ungesättigtes Keton über:



Die gelben Krystalle des Ketons sind in Wasser nicht, in heissem Alkohol und Aether reichlich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich. Zum Umkrystallisiren eignet sich besonders wässriger Alkohol; Schmelzp. 88°.

0,1164 Grm. gaben 0,3325 Grm. CO_2 und 0,072 Grm. H_2O.

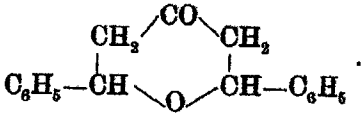
	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_3$:
C	77,9 %	78,2 %
H	6,9 „	6,8 „.

Die Versuche von Tiemann[1]) haben gezeigt, dass es unmöglich ist, durch Condensation des Acetons mit alkylirten aromatischen Oxyaldehyden Ketone  zu bekommen. Diese Ketone können nur nach meiner Methode erhalten werden, wobei als Uebergangsstufe Hydropyrone dienen. Das gleich zu besprechende Dibenzalaceton bietet ein Beispiel eines Ketons von diesem Typus, das man nach beiden Methoden erhalten kann: nach Claisen aus Aceton, oder nach meinem Verfahren aus Hydropyron.

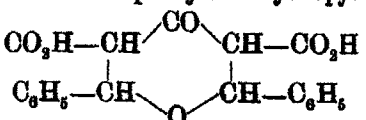
Condensation der Acetondicarbonsäure mit Benzaldehyd.

(In Gemeinschaft mit D. Plotnikoff.)

Diphenyltetrahydropyron,



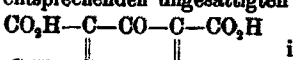
Um diese Verbindung zu gewinnen, übergiesst man Acetondicarbonsäure mit der dreifachen Menge Benzaldehyd und leitet Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in das Gemisch ein, welches fortwährend durch Wasser abgekühlt wird. Die Reaction verläuft unter Wasserabscheidung und geringer Erwärmung. Kurze Zeit nach Beendigung der Reaction schüttelten wir die Reactionsmasse mit wässriger Sodalösung, schieden dann den überschüssigen Benzaldehyd durch Waschen mit Aether ab und säuerten die so von Benzaldehyd befreite Sodalösung an. Man erhält nun zunächst die Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäure



als halbflüssige Masse.[2]) Als β-Ketosäure giebt sie in alkoholischer

[1]) Ber. 18, 1968.

[2]) Es ist möglich, dass die ölige Säure ein Gemisch der Hydropyronsäure mit der entsprechenden ungesättigten Säure

 ist.

Lösung mit Eisenchlorid eine rothe Färbung; sie ist höchst unbeständig und beginnt, sobald sie ausfällt, Kohlensäure zu verlieren. Das Zersetzungsprodukt ist ein dickes Oel, das nach 24stündigem Stehen einen harten Kuchen bildet und dann aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Das Diphenyltetrahydropyron bildet nadelförmige Krystalle und schmilzt bei 130°. In Wasser sowie in Ligroïn und in kaltem Alkohol ist es schwer, in heissem Alkohol aber wie auch in Benzol und Chloroform leicht löslich.

0,2152 Grm. gaben 0,6392 Grm. CO_2 und 0,131 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:
C	80,9 %	80,9 %
H	6,7 „	6,3 „.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefrierpunktsmethode in Benzollösung ergab Folgendes:

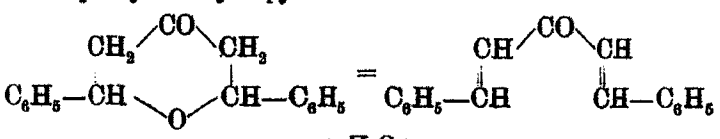
Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$: 252. Gefunden: 245.

Die nach dem Auskrystallisiren des Hydropyrons bleibende ölige Mutterlauge erstarrt nach langdauerndem Erhitzen auf dem Wasserbade zu einer fast harten Krystallmasse von Dibenzalaceton. Claisen's Untersuchungen gemäss[1]) schmilzt dieses Dibenzalaceton bei 112°; in Schwefelsäure löst es sich mit tieforangerother Farbe auf und mit Brom giebt es ein Bromid vom Schmelzp. 208°.

0,2361 Grm. gaben 0,7566 Grm. CO_2 und 0,1312 Grm H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{14}O$:
C	87,4 %	87,2 %
H	6,1 „	5,9 „.

Wir sehen das Dibenzalaceton als ein Umwandlungsprodukt des Diphenyltetrahydropyrons an:



$$+ H_2O.$$

Diese unsere Annahme wird durch folgende Beobachtung bestätigt: Wird die alkoholische Lösung des Hydropyrons mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt und im Wasserbade etwa

[1]) Ann. Chem. 223, 141.

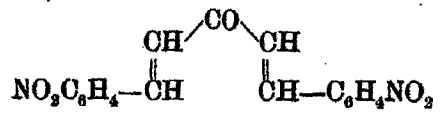
20 Minuten lang erhitzt, so erhält man Dibenzalaceton mit allen seinen Eigenschaften und zwar in fast quantitativer Ausbeute.

Im Gegensatz zu dieser raschen Verwandlung durch Säuren ist das Diphenyltetrahydropyron für sich beständig, es bleibt beim Erhitzen selbst bis 180° vollkommen unverändert.

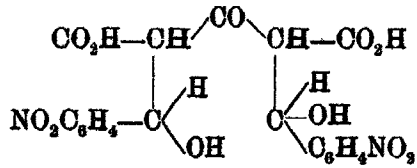
In den vorstehend beschriebenen Fällen erzeugt die Condensation der Acetondicarbonsäure mit Aldehyden fast ausschliesslich cyclische Hydropyronverbindungen. Jetzt gehen wir zu den Fällen über, bei denen entweder zugleich cyclische Verbindungen und solche mit offener Kette, oder fast ausschliesslich die letzteren entstehen.

Condensation von Acetondicarbonsäure mit m-Nitrobenzaldehyd.

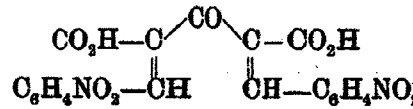
Das Gemisch von 2 Mol.-Gew. Aldehyd und 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäure wird mit dem doppelten Volumen Essigsäure übergossen und mit Salzsäure gesättigt. Ueber Nacht bildet sich ein voluminöser Niederschlag von m-Dinitrodibenzalaceton,



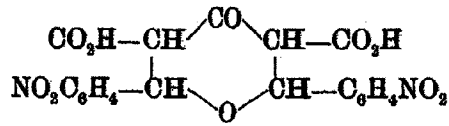
Das Zwischenprodukt der Reaction, die Säure, zersetzt sich in dieser Frist fast vollständig. Um die Säure zu isoliren, ist es nöthig, bald nach dem Sättigen mit Salzsäure mit Wasser zu fällen. Der Niederschlag wird filtrirt, gewaschen und mit Soda ausgezogen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt die Säure schwach gelb gefärbt nieder. Die Säure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Ihre Lösung trübt sich bald, indem die Säure unter Kohlensäureabspaltung in ein ungesättigtes Keton übergeht, das unlöslich ist. Die alkoholische Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, die darauf hinweist, dass das Kohlenstoffatom zwischen Carbonyl und Carboxyl mit Wasserstoff verbunden ist: $CO_2H—CH—CO$. Die Säure ist zwar wegen ihrer Unbeständigkeit nicht analysirt worden, gleichwohl darf man mit Zuversicht behaupten, dass hier die Säure



vorliegt, oder ein Gemisch dieser mit der ungesättigten Säure

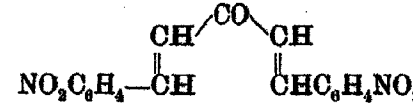


Nur auf Grund dieser Constitution erklärt sich, dass die reine trockene Säure beim Schmelzen in ungesättigtes Keton übergeht. Mit der Tetrahydropyronformel der Säure,



ist diese Thatsache nicht vereinbar, da es bewiesen ist, dass der Uebergang der Hydropyrone in ungesättigte Ketone durch Addition einer Säure und darauffolgendes Abspalten hervorgerufen wird; das Erwärmen allein bewirkt diese Reaction nicht.

Aus essigsaurer Lösung direct bei Condensation der Acetondicarbonsäure mit Nitrobenzaldehyd erhaltenes, oder aus der zuerst abgeschiedenen entsprechenden Säure beim Schmelzen erhaltenes m-Dinitrodibenzalaceton,



war mit Essigsäure gewaschen und aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt. Das Keton ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Essigsäureanhydrid, woraus es leicht umkrystallisirt werden kann. Es schmilzt bei 237°.

0,114 Grm. gaben 0,262 Grm. CO_2 und 0,0384 Grm. H_2O.
0,2000 Grm. gaben 15,5 Ccm. N bei 747 Mm. und 23°.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_5$:
C	62,6 %	62,9 %
H	3,7 „	3,7 „
N	8,5 „	8,6 „.

Um seine Structur zu beweisen, wurde das Keton aus Aceton synthetisch nach der von Claisen ausgearbeiteten Methode gewonnen. Der wässrig-alkoholischen Lösung von 5 Thln. m-Nitrobenzaldehyd und 1 Thl. Aceton war eine kleine Menge wässriger Alkalilösung zugesetzt. Sehr bald fällt ein gelber Niederschlag, der mit Wasser und Essigsäure gewaschen und dann aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt wurde. Dieses Produkt besitzt alle Eigenschaften des oben beschriebenen, aus Acetondicarbonsäure erhaltenen. Es schmilzt bei 237°; die Analyse ergab:

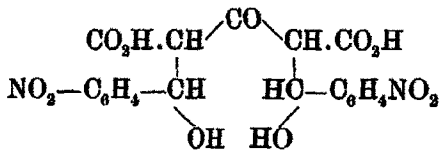
0,1808 Grm. gaben 0,415 Grm. CO_2 und 0,0684 Grm. H_2O.
0,3000 Grm. gaben 23 Ccm. N bei 756 Mm. und 22°.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_5$:
C	62,6 %	62,9 %
H	4,1 „	3,7 „
N	8,5 „	8,6 „.

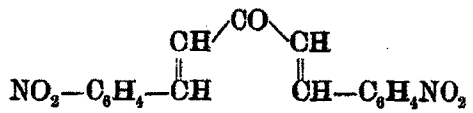
Condensation der Acetondicarbonsäure mit p-Nitrobenzaldehyd.

(In Gemeinschaft mit M. Bloch.)

Das Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbonsäure und 2 Mol. Paranitrobenzaldehyd wurde mit 2 Volumen Essigsäure übergossen und mit Salzsäure gesättigt. Nach einiger Zeit wird das Reactionsprodukt mit Wasser gewaschen und dann mit Sodalösung geschüttelt. Beim Ansäuern der filtrirten Lösung scheidet sich nicht näher untersuchte feste Säure



aus, die in Wasser nicht löslich, in Alkohol aber leicht löslich ist. Die Ausbeute an dieser Säure ist ziemlich schlecht. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung giebt die Säure eine rothe Färbung. Auf dem Wasserbade erwärmt, zersetzt sich die Säure unter Kohlensäureabspaltung und geht in p-Dinitrodibenzalaceton:



über.

Das rothe Zersetzungsprodukt wurde mit Essigsäure gekocht und aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt. Dieses Keton bildet gelbe Krystalle vom Schmelzp. 248°; es löst sich ziemlich leicht in Essigsäureanhydrid, schwer in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0,1345 Grm. gaben 0,31 Grm. CO_2 und 0,0496 Grm. H_2O.
0,2046 Grm. gaben 15,2 Grm. N bei 758 Mm. und 20°.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_5$:
C	62,7 %	62,9 %
H	4,0 „	3,7 „
N	8,4 „	8,6 „.

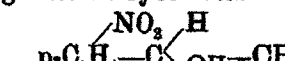
Es ist nicht gelungen, das entsprechende Bromid $C_{17}H_{12}N_2O_5Br_4$ vollständig rein zu bekommen, so dass meine frühere Beschreibung berichtigt werden soll.[1])

Dasselbe oben beschriebene Keton kann man auch unmittelbar aus Aceton bekommen. Wenn man zur wässrig-alkoholischen Lösung von 5 Thln. p-Nitrobenzaldehyd und 1 Thl. Aceton einige Tropfen Natronlauge zusetzt, so bildet sich ein gelber Niederschlag, der in Essigsäure gewaschen und aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt wurde; dieses Keton schmilzt bei 248°.

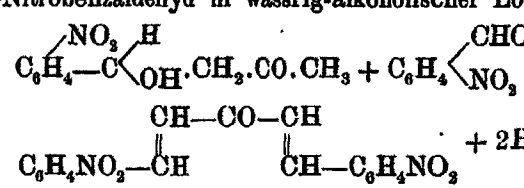
0,229 Grm. gaben 17,4 Ccm. N bei 760 Mm. und 22°.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_5$:
N	8,6 %	8,6 %.

Dasselbe Keton kann man erhalten durch Condensation mit Natronlauge des Baeyer'schen



mit p-Nitrobenzaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung:



[1]) Ber. 31, 1512. [2]) Ber. 16, 1968.

Condensation der Acetondicarbonsäure mit m-Chlorbenzaldehyd.

(In Gemeinschaft mit M. Bloch.)

Das Gemisch von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Säure war mit dem gleichen Volumen Essigsäure übergossen und mit Salzsäure gesättigt. Nach einiger Zeit wurde die Lösung mit Wasser gefällt, der ölige Niederschlag gewaschen und mit Soda extrahirt. Beim Ansäuern fällt die Säure als ein Oel, das nicht näher untersucht ist. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Säure unter Kohlensäureabspaltung in m-Dichlordibenzalaceton,

$$ClC_6H_4-CH:CH-CO-CH:CH-C_6H_4Cl,$$

über. Die Ausbeute an diesem Keton ist ziemlich schlecht. Das Keton löst sich leicht in heissem Alkohol und fällt beim Erkalten der Lösung in gelben Krystallen. Der in Soda ungelöste Rückstand enthält beträchtliche Mengen dieses Ketons, das durch Krystallisation aus heissem Alkohol erhalten wird. Das Keton ist unlöslich im Wasser, leicht löslich im Alkohol; es schmilzt bei 123°.

0,1798 Grm. gaben 0,1734 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{12}Cl_2O$:
Cl	23,8 %	23,4 %.

Zum Beweise, dass es ungesättigt ist, wurde der Versuch zur Addition von Brom ausgeführt. Zu dem in Chloroform gelösten Keton wurde unter Kühlung Brom zugesetzt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms bleibt ein weisser Rückstand des Bromids, das mit Alkohol gewaschen und aus dem Gemische von Alkohol und Chloroform umkrystallisirt war. Das Bromid schmilzt bei 186°; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

0,1846 Grm. gaben 0,3092 Grm. AgBr und AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{12}Cl_2OBr_4$:
Cl + Br	62,1 %	62,6 %.

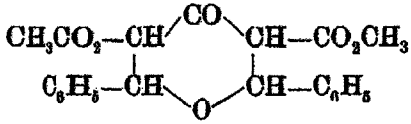
Dasselbe Keton entsteht bei der Condensation des Acetons mit m-Chlorbenzaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung. Nach Zusatz von Alkali zur Lösung fällt rasch m-Dichlordibenzal-

aceton; es schmilzt, wie das oben beschriebene Keton, bei 123°, sein Bromid bei 186°.

Condensation des Acetondicarbonsäuremethyläthers mit Benzaldehyd und Methylsalicylaldehyd.

(In Gemeinschaft mit C. Popiel.)

Das Gemisch von 1 Mol.-Gew. Ester und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd war mit Salzsäure gesättigt. Nach einiger Zeit war das Reactionsprodukt mit Alkohol gewaschen und aus einem Gemische von Alkohol und Chloroform umkrystallisirt worden. Der erhaltene Hydropyronester,



ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Sein Schmelzpunkt liegt bei 194°. Die Analyse ergab folgende Resultate:

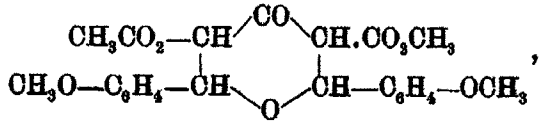
0,1407 Grm. gaben *0,3521* Grm. CO_2 und *0,075* Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_5$:
C	68,2 %	68,4 %
H	5,8 „	5,4 „.

Als Tetrahydropyronester giebt dieser Körper eine rothe Färbung mit Eisenchlorid.

Die Condensation des Acetondicarbonsäuremethylesters mit Methylsalicylaldehyd wurde auf folgende Weise ausgeführt: Ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. der ersten Verbindung und 2 Mol.-Gew. der zweiten wurde unter Kühlung mit Salzsäure gesättigt. Am folgenden Tage wurde die dicke Masse mit Wasser gewaschen und in warmem Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit fallen Krystalle von unbestimmtem Schmelzp. 120° bis 150°. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Aus der Lösung in Benzol haben wir durch partielle Fällung mit Ligroïn und Umkrystallisiren jeder Fraction aus Alkohol endlich zwei Fractionen vom Schmelzp. 150°—153° und 171°—175° bekommen.

Die letztere erwies sich als Hydropyronverbindung,

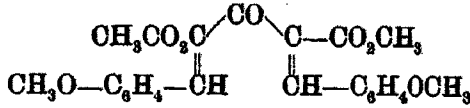


in alkoholischer Lösung giebt sie mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

0,116 Grm. gaben 0,275 Grm. CO_2 und 0,06 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_8$:
	64,6 %	64,4 %
	5,7 „	5,6 „.

Die Fraction vom Schmelzp. 150°—153° erwies sich als fast reine ungesättigte Verbindung:



0,197 Grm. gaben 0,4893 Grm. CO_2 und 0,103 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_7$:
C	67,9 %	67,4 %
H	5,8 „	5,4 „.

Odessa, Universität.

Ueber die naphtylirten Benzidine;

von

V. Merz und H. Strasser.

Gelegentlich einer hauptsächlich in technischer Richtung ausgeführten Untersuchung wurden eine Reihe von Beobachtungen über die naphtylirten Benzidine und über naphtylirte Phenylendiamine gesammelt, welche zwar nicht immer gleichmässig durchgeführt worden sind und manche Ergänzungen verlangen, aber für die spätere Forschung doch den Nutzen einer Vorarbeit haben werden.

Hier sei zuerst der Benzidinabkömmlinge gedacht.

Alpha-naphtylirte Benzidine scheinen noch nicht beschrieben worden zu sein und von den Beta-Naphtylverbindungen nur kurz das Di-β-naphtylbenzidin.

Dahl & Co.[1]) stellen diesen Körper aus Benzidin und β-Naphtol dar. Er krystallisirt in kleinen, bei circa 238° schmelzenden Plättchen. Sein Disulfosäurederivat erzeugt auf Wolle bei geeigneter Oxydation sehr echte grüne bis schwarze Färbungen.

Wir besprechen unter den von uns untersuchten Körpern zuerst das

α-Naphtylbenzidin.

Diese primär-secundäre Base wurde aus käuflichem, jedoch nahezu reinem Benzidin mit reinem α-Naphtol dargestellt.

Nach früher gemachten Beobachtungen fördern schon kleine Mengen von Chlorcalcium die Einwirkung des Resorcins auf Benzidin ganz bedeutend. Daher ist zur Naphtol-Benzidinmischung in der Regel etwas Chlorcalcium gesetzt worden. Doch ist dessen Einfluss hier mindestens nicht gross.

Gewichtsverhältnisse des α-Naphtols und Benzidins A) approximativ wie 1 : 1,1 (Vorversuche) und B) wie 1 : 1,4 Moleküle.

Diese Stoffe, nebst dem Chlorcalcium, kamen in einen auch mit einer Gaszuleitungsröhre versehenen runden Destillirkolben.

---

[1]) D.R.P. 78317.

In die Mischung tauchte ein bis 450° reichendes Thermometer. Sie wurde im Vaselinbad oder häufiger direct erhitzt, unter langsamem Ueberleiten von trocknem Kohlendioxyd.

Gegen 250° machte sich eine allmähliche Wasserbildung bemerkbar, welche bei 280°—290° stark zunahm, aber nach 5—6 Stunden sehr zurückging; sie stellte sich beim Steigen der Temperatur auf 300°—320° wieder stärker ein, ohne aber den früheren Betrag nur annähernd zu erreichen, und hörte endlich nach mehreren Stunden, soweit ersichtlich, beinahe ganz auf. Erhitzungsdauer ungefähr 15—18 Stunden lang.

Die anfangs hellgelbe, dann langsam dunkler gewordene Schmelze erstarrte zu einer glasartigen, röthlich-gelblichen bis bräunlichen Masse (mit darunter ausgeschiedenem Chlorcalcium). Wir haben sie jedoch meistens, noch leichtflüssig, im dünnen Strahl in stark überschüssiges, heisses Wasser gegossen, das durch eingeleiteten gespannten Dampf und bei häufigem Umrühren circa eine halbe Stunde lang lebhaft sieden gelassen wurde. Der sich selbst überlassene und unschwer klar erhaltene Auszug ist abgehoben worden. Das Auskochen u. s. w. der rückständigen Masse wurde mit neuen Wassermengen, später unter Zusatz von etwas Lauge, mehrmals erneuert. Hierbei erstarrte die anfangs flüssige Masse theils in Knollen, theils fein vertheilt. Sie wurde nun getrocknet (Umschlag der gelblichen Farbe ins Hellgraue), gepulvert, gesiebt und abermals mit vielem Wasser wiederholt ausgekocht, bis über den Zeitpunkt hinaus, da das Extractionswasser die sehr empfindliche Natriumbichromatreaction auf Benzidin (blauflockige Fällung) absolut nicht mehr zeigte.

Der Aufwand an Wasser ist derart ein sehr beträchtlicher. Beispielsweise erheischte die Verarbeitung einer Reactionsmasse aus 400 Grm. Benzidin und 240 Grm. α-Naphtol gegen 200 Liter Wasser.

Stehen, wie uns, grosse Mengen kochenden Wassers zur Verfügung, so macht das Verfahren keine besondere Mühe, doch anderenfalls muss es schleppend sein. Mit der Anwendung von weingeisthaltigem Wasser wird es sich zweifellos beschleunigen lassen. Die Löslichkeit des α-Naphtylbenzidins ist darin sehr gering. Spätere Erfahrung zeigte übrigens, dass sich diese Base in salzsäurehaltigem, auch kochendem Wasser nicht

löst. Mit solchem Wasser konnte das ihr beigemischte Benzidin relativ rasch extrahirt werden.

Die Ausbeute an rohem, bezw. namentlich dinaphtylirte Base noch enthaltendem α-Naphtylbenzidin betrug $^3/_5$—$^4/_5$ der möglichen Menge, wie folgende Beispiele zeigen:

A) 100 Grm. Benzidin und 70 Grm. α-Naphtol (ohne weiteres), dann 20 Grm. und 40 Grm. Benzidin mit 14 Grm. bezw. 28 Grm. α-Naphtol (plus jeweilen 2 Grm. Chlorcalcium) lieferten 93 Grm., 21,2 Grm. und 38,5 Grm. rohes α-Naphtylbenzidin, das sind 61,5%, 70,3% und 63,8% der (auf das angewandte Naphtol) berechneten Menge.

B) 100 Grm., 200 Grm., 400 Grm. Benzidin mit 56 Grm., 112 Grm. und 224 Grm. α-Naphtol (plus 2 Grm., 2 Grm. und 6 Grm. Chlorcalcium) lieferten 95 Grm., 178 Grm. und 380 Grm. mononaphtylirte Base, das sind 78,8%, 73,8% und 78,8% der theoretischen Menge.

70%—80% des rohen Naphtylbenzidins sind reine Verbindung. So ergab die Untersuchung des 2. und 3. Präparates sub B 20,5% und 21% fremde, aber noch etwas mononaphtylirte Base enthaltende Stoffe, resp. in der Hauptsache α-Dinaphtylbenzidin. (Verfahren unter Sulfatdarstellung und Benzolauskochung, wie später zu besprechen.)

Die gänzliche Reinigung des rohen α-Naphtylbenzidins ist etwas umständlich. Beim Auskochen desselben mit wenig Benzol (5—6fache Menge) blieb die eingemischte Dinaphtylverbindung theilweise ungelöst, theilweise schied sie sich aus dem erkaltenden Filtrat zuerst ab und später krystallisirte in der Hauptsache röthliche, blätterige Mononaphtylbase. Diese Base ist in ihren Lösungen, zumal wenn mangelhaft rein, nicht luftbeständig. Sie liess sich durch erneutes Umlösen aus Benzol oder Alkohol-Benzol schon desshalb nicht vom richtigen Schmelzpunkt (gefd. 153° statt 155°) und nicht farblos erhalten.

Am besten wird die rohe Naphtylbase zuerst entweder I) mit überhitztem Wasserdampf oder II) im Vacuum destillirt (wobei das allermeiste Dinaphtylbenzidin und nahezu alle färbenden, sonst stark anhängenden Stoffe zurückbleiben), und dann intermediär in ihr Sulfat übergeführt.

I) Die Verflüchtigung des rohen Amins mit Dampf geschah aus einer Kupferblase hinüber (durch luftdicht verbundene Tubulaturen) in ein vertical gestelltes und von Brausewasserstrahlen durchsetztes Kupferrohr. Bei 260°—280° destillirte

das primäre Benzidinderivat noch zu langsam. Eine beträchtliche weitere Temperatursteigerung führte zur Mitverflüchtigung erklecklicher Mengen Dinaphtylbenzidin. Als geeignet erwies sich, den Wasserdampf und ebenso die Schmelze auf circa 300° bis schliesslich 330° zu erhitzen. Mit zu erhitzen (direct durch Brennerflammen) ist das die Kupferblase und den Brauseapparat verbindende Rohr, da es sich anderenfalls leicht, insbesondere gegen das Ende der Destillation, mit einem hoch schmelzenden Körper (in der Hauptsache Dinaphtylbenzidin) verstopft.

Das ablaufende, stark milchige Brausewasser passirte Colatorien — ohne sich aber absolut zu klären. Auf den Colatorien blieb ein sehr lockerer, schaumiger bis flockiger, zunächst rein weisser Körper zurück. Später (gegen Schluss) wurde der Körper gelbstichig, welche Erscheinung auf reichlicher anwesendes α-Dinaphtylbenzidin hinweist — allerdings nur indirect, da mitübergegangene Spuren eines farbigen Stoffs sie erzeugen. Zuletzt kamen einige dunklere, bröcklige Partikelchen und das klare Brausewasser. — Wie nun gerade verfahren wurde, erheischte die Destillation von 60, dann 170 Grm. (anderes Präparat) rohem α-Naphtylbenzidin gegen $1^1/_2$ und zwischen 4 und 5 Stunden.

Die Kupferblase enthielt einen ziemlich erheblichen, bräunlichen, nadligkrystallinischen Rückstand, bezw. rohes und von Mononaphtylbase nicht ganz freies Dinaphtylbenzidin (Schmelzp. gef. 234°—235°, normal 245°). Beim Umlösen der Masse aus Benzol blieb die Mononaphtylbase in der Mutterlauge. (Isolirt als Sulfat.)

Das getrennt aufgefangene a) farblose und b) gefärbte Destillat — nach dem Abpressen und Trocknen bei gelinder Wärme gleichartig aussehende, lichtgraue Stoffe — schmolz, jenes von 150°—153° (2 Präparate gleich), dieses von 150°—157°, mit erst bei 170° ganz klarem Fluss. — Die Untersuchung von a) ergab für 2 Präparate verschiedener Darstellung 3,1 % und 3,6 % eingemischtes, allerdings noch rohes Dinaphtylbenzidin (Schmelzp. 230°—235°), diejenige von b) 23 % (Schmelzp. 231°—234°).

Auf vordem erwähnte 170 Grm. rohes α-Naphtylbenzidin sind erhalten worden: a) 90,5 Grm. farbloses, b) 18 Grm. gelb-

stichiges Destillat und 27,5 Grm. Rückstand. Stoffeinbusse daher 35 Grm.

Beabsichtigte Versuche, um den Verlust bei der Dampfdestillation einzuschränken, mussten wegen anderweitiger Inanspruchnahme unerledigt bleiben.

Im Ganzen ist wohl vorzuziehen:

II) die Destillation im Vacuum. — Die rohe Mononaphtylbase wird vortheilhaft zuerst im Kohlendioxyd- oder noch besser im Wasserstoffstrom (geringere Gasaufnahme) bis zum ruhigen Fluss geschmolzen. Sie schäumt dann später bei der Destillation im Vacuum nicht mehr erheblich.

Der Destillirapparat bestand aus 2 langhalsigen Rundkolben mit einem ihnen (um vorzeitig erstarrtes Destillat rasch wieder schmelzen zu können) zweckentsprechend eingeschmolzenen Verbindungsrohr. Dieses ging, an seinem obern Ende steil heruntergebogen, durch eine kugelartige Ausbauschung (Vorrichtung gegen allfällige Siedewurfstösse) in den Siedekolben über. Er trug ein bis 550° reichendes Thermometer. Der Druck bei den Vacuumdestillationen war circa 12—14 Mm. Gegen 340° begann das α-Naphtylbenzidin überzugehen, von 350°—360° destillirte eine ansehnliche Partie, von 360°—370° die Hauptmenge, hierauf von 370°—380° nur wenig und von 380°—390° fast gar nichts. Das hellgelbe bis (in anderen Fällen) röthlichgelbe, dickölige Destillat erstarrte ausgesprochen strahlig-krystallinisch. Schmelzpunkt einer solcher Masse 152° —153°.

Neue Destillation brachte kein viel helleres Destillat und hat (ausser bei event. übergespritztem Stoff) wenig Zweck. Sie erfolgte übrigens, wie vorauszusehen, in engeren Temperaturgrenzen, nämlich für die ganz überwiegende Stoffmenge von 350°—360°.

Die erste Destillation der Rohbase drei verschiedener Darstellungen, mit Ingredientienmischung B, ergab (auf 40 Grm., 53 Grm. und 130 Grm.):

68,9 %	76,4 %	70,2 % Destillat
27,5 „	21,4 „	26,2 „ Rückstand.

Gefunden in zwei solchen Destillaten 4,5% und 4,7%, in einem zweimal destillirten Präparat 3,5% (noch rohes) α-Dinaphtylbenzidin. — Das die Destillationsrückstände bildende

α-Dinaphtylbenzidin schmolz beträchtlich niedriger als die reine Verbindung und enthielt relativ viel Mononaphtylbase. In einem Siederückstand vom Schmelzp. 220°—235° wurden 19% gefunden.

Das überdestillirte α-Naphtylbenzidin wurde, behufs Befreiung von aller dinaphtylirten Verbindung, in sein Sulfat übergeführt. Durch anhaltendes Erwärmen und Digeriren der sehr fein gepulverten Mononaphtylbase mit verdünnter Schwefelsäure war eine rückstandlose Metamorphose nicht zu erzielen. Am besten ist es, die Lösung der Base in heissem Benzol (circa das 6fache Gewicht) mit überschüssiger 15—20procent. Schwefelsäure durchzuschütteln, wobei sich weisses, etwas aufgequollenes, jedoch bald feinkörnig werdendes Sulfat ausscheidet. Nach Zusatz von mehr Wasser wird das Benzol abdestillirt und das unlösliche Sulfat mit kaltem Wasser behutsam ausgewaschen, dann gut getrocknet. Ein starker Wasserüberschuss wirkt merklich zersetzend.

Das α-Dinaphtylbenzidin löst sich auch in siedendem Benzol nur spärlich. Daher ist das Naphtylbenzidinsulfat zuerst mit viel Benzol anhaltend (2—3 Stunden lang) gekocht, dann unter Nachwaschen abfiltrirt und mit reichlich verdichtet zurückfallendem Benzoldampf extrahirt worden. Die Extraction geschah auf dem noch im Glastrichter ruhenden Filter und in einem geräumigen, durch einen tubulirten Deckel dampfdicht geschlossenen Kupfertrichter. Die Tubulatur trug ein langes weites Rückflussrohr. Ein durch Umhüllung vor Wärmeverlust geschütztes Kupferrohr (für den aufsteigenden Benzoldampf) führte vom Schenkel bis dicht unter den Rand des Trichters. Dem Schenkel des Trichters war der Kochkolben mit Benzol angefügt. Sehr empfehlenswerth ist, auf das Sulfat ein paar Papierscheiben, dann eine poröse Thonplatte zu legen, da das zurückrieselnde Benzol sonst Canäle wühlt und die Masse mangelhaft extrahirt.

Es wurde für sehr lebhaftes Kochen gesorgt. Das dem Sulfat eingemischte Dinaphtylbenzidin gerieth im Verlauf von 5—6 Stunden vollständig in den Kochkolben. Neues Extractionsbenzol gab beim Abdestilliren, schliesslich auch nach stundenlangem Rückflusssieden, kaum noch einen Rückstand.

Das nun ganz weisse α-Naphtylbenzidinsulfat lieferte beim anhaltenden Erwärmen mit verdünntem Ammoniak schwach graustichige, für gewöhnlich nicht deutlich krystallinische, doch in einem Fall aus hübschen Flittern bestehende freie Base. Sie färbte sich meistens beim Trocknen röthlich bis röthlichbraun, namentlich oberhalb eines bestimmten Temperaturpunktes; 60°—70° sind nicht zu überschreiten.

Das naphtylirte Benzidin wurde übrigens vor der Krystallisation aus Solventien fast immer nochmals im Vacuum destillirt. Es geschah dies anfangs nach zuvorigem Umlösen aus Benzol (bezw. um event. der Zersetzung entgangene kleine Sulfatmengen zu eliminiren, aber sie fehlen bei sorgfältiger Arbeit), später direct. — Destillationsverhältnisse s. später.

Die überdestillirte, an der Oberfläche strahlig-krystallinische, auf Bruchflächen meistens ausgesprochen stenglig-krystallinisch erstarrte, noch schwach gelbliche Benzidinbase schmolz beinahe normal, von 154°—154,5° (statt 154,5°—155°). Sie wurde durch Extraction als feines, gesiebtes Pulver mit kaltem Alkohol oder Aether weiss erhalten, sodann (um Oxydationsfärbungen zu vermeiden) noch feucht aus heissem Benzol umgelöst und schliesslich bei gelinder Wärme direct oder besser unter Luftausschluss durch Kohlendioxyd getrocknet.

Ihre Analyse (bei 110° getrocknetes Präparat) lieferte auf die Formel $C_{22}H_{18}N_2 = C_{12}H_8.NH_2.NHC_{10}H_7$ stimmende Werthe.

	Berechnet:	Gefunden:
C	85,16 %	85,35 %
H	5,81 „	6,08 „
N	9,03 „	9,13 „.

Das α-Naphtylbenzidin krystallisirt aus warmem Benzol in büschelartig gruppirten, häufig etwas verflachten, farblosen oder nahezu farblosen Stengeln bis Prismen. Die Mutterlaugen färben sich leicht röthlich bis schliesslich bräunlich; sie liefern dann entsprechend farbstichige Krystalle. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Naphtylbase in ziemlich langgestreckten, glasglänzenden Blättern bis dünnen Tafeln.

Das α-Naphtylbenzidin wird von Alkohol und Aether in der Kälte sehr wenig und auch beim Kochen nur spärlich gelöst. In heissem Anilin löst es sich sehr leicht. Gut löslich ist die Base in siedendem Benzol, schon in 4—4½ Theilen.

Die gesättigten Lösungen erstarren beim Erkalten gänzlich. Sonst aber vollendet sich die Ausscheidung, ausser beim Schütteln, nur langsam. Die Löslichkeit in der Kälte ist gering.

Gefunden auf 1 Theil Naphtylverbindung bei 18,5° 58,5, bei 19° 59,6 Theile Benzol.[1]) Ihre Lösungen fluoresciren schwach bläulich.

Die reine α-Base schmolz unter vorausgehendem Sintern bei 154°—155° und nach dem Erstarren bei erneutem Erhitzen noch gleich. (Hier übrigens und auch später immer wurde die Schmelzprobe im Versuchsröhrchen nur wenige Grade unter ihrem schon approximativ bestimmten Schmelzpunkt in das Schwefelsäurebad eingeführt. Beim anhaltenden Erhitzen färben resp. oxydiren sich alle hier besprochenen Stoffe und erniedrigen den Schmelzpunkt.)

Das α-Naphtylbenzidin destillirte bei 2—3 Mm., 11—12 Mm. und 20—25 Mm. Druck bei 300°—305°, 355°—360° und 380°—390° (uncorr.). Doch unterliefen auch Siedeverzüge bis zu 10° und darüber. Wurde in einem solchen Falle die Temperatur um circa 20° sinken gelassen und wieder erhitzt, so versiedete ein grosser Theil des rückständigen Körpers noch ehe der frühere Kochpunkt erreicht war.

Bemerkenswerther Weise destillirte das α-Naphtylbenzidin auch unter dem gewöhnlichen Luftdruck (755 Mm. Bstd.) angenähert constant von 500°—505°, doch nicht ohne Kohle zurückzulassen. Das gelbröthliche, nur langsam erhärtende Destillat enthielt sehr wenig Naphtalin, etwas α-Naphtylamin, reichlich Benzidin und ganz überwiegend noch intactes α-Naphtylbenzidin. (Ist isolirt worden durch Auskochen des Destillates mit reinem, dann salzsäurehaltigem Wasser und Behandlung des rückständigen Salzsäuresalzes mit Ammoniak.) Die gereinigte Base siedete (Druck circa 11 Mm.) bei 350°—360°, schmolz, nachfolgend aus Benzol umgelöst, gegen 154° und zeigte die charakteristischen Farbenreactionen. Diese s. später.

---

[1]) Nicht destillirte, sonst sorgfältig gereinigte Base löste sich in Benzol bedeutend leichter, schon in 35,7 Theilen bei 19°. Sie krystallisirte auch aus Benzol in Blättern, also anders als der destillirte Körper.

Das α-Naphtylbenzidin verhält sich wässrigen Säuren gegenüber ausgesprochen einsäurig. Seine Salze scheinen in Wasser durchweg wenig oder nicht löslich zu sein.

Chlorhydrat, $C_{22}H_{18}N_2.HCl$.

Bereitet durch Schütteln einer warmen benzolischen Lösung der naphtylirten Base mit verdünnter Salzsäure. Der weisse, flockige Niederschlag bildete, vom Benzol befreit und wie üblich gesondert, eine poröse, etwas graustichige Masse, welche beim Extrahiren mit Benzol ganz weiss wurde.

Chlorgehalt der bei 105° getrockneten Verbindung.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2.HCl$:
10,21 %	10,24 %.

Mit überschüssigem Wasser, besonders beim Erhitzen, zersetzt sich die Salzsäureverbindung. Das Wasser wird sauer, doch erzeugt Ammoniak keine Fällung. Heisses Benzol entzog dem Siederückstand eine beträchtliche Menge freie und beim Abdestilliren krystallinisch zurückbleibende Base. Schmelzp. 153°—153,5°.

Kochender und am besten etwas salzsäurehaltiger Weingeist wirkte auf das Chlorhydrat nur schwach lösend, aber die erkaltende Lösung gestand doch gänzlich zu einer durchsichtigen, der Kieselsäuregallerte ähnlichen Masse. Diese verschwand, an der Luft sich selbst überlassen, bis auf einige unbedeutende Häutchen.

Sulfat, $(C_{22}H_{18}N_2)_2H_2SO_4$.

Es wurde dem Chlorhydrat conform dargestellt. Das (nach Abdestillation des Benzols u. s. w.) feinkörnige oder lockere Bröckchen bildende Sulfat war zunächst gelbstichig, aber nach der Extraction mit Benzol weiss.

Schwefelsäuregehalt des bei 110° getrockneten Präparates.

Gefunden:	Berechnet für obige Formel:
13,76 %	13,65 %.

Verhalten zu Wasser. a) Das Sulfat wurde mit kaltem Wasser sehr anhaltend bis fast zur Neutralität des anfangs deutlich sauren Filtrates gewaschen. Benzol entzog ihm ½ % seines Gewichts freie Base.

b) 2,5 Grm. Sulfat sind mit 250 Ccm. Wasser 45 Minuten lang rückfliessend erhitzt worden. Sie verloren (trocken) an Benzol 0,073 Grm. freie Base, das sind beinahe 3 % des eigenen Gewichtes.

Wir gedenken noch der Färbungen des α-Naphtylbenzidins durch salpetrige Säure und Salpetersäure.

Benutzt wurden je $^1/_4$—$^1/_2$ procent. Lösungen der Base, von Natriumnitrit und Kaliumnitrat in conc. Schwefelsäure. (Doch kommt auf just diese Concentrationen wenig an.) Der basische Körper wurde (wie hier so durchweg auch anderwärts) in lauwarmer Säure gelöst und ein paar Stunden sich selbst überlassen. Derart ergaben sich bei wiederholten Versuchen am sichersten ganz gleiche Färbungen.

$NaNO_2$. Die gelbstichige Lösung des α-Naphtylbenzidins färbte sich mit dem Nitrit resp. salpetriger Säure lebhaft grün, später mit schwärzlichem Stich und wurde über Nacht meistens dunkelgraublau.

KNO_3. Salpetersäure erzeugte eine intensiv rothbraune Färbung. Sie hielt sich über Nacht. Ist charakteristisch.

α-Dinaphtylbenzidin.

Die bisherigen Versuche mit α-Naphtol und überschüssigem Benzidin ergaben viel Mononaphtyl- und wenig Dinaphtylbenzidin. Bei erhöhten Naphtolmengen wächst entsprechend die Ausbeute an dem zweiten Körper.

Hauptsächlich eingehaltene Mengenverhältnisse: 1 Theil Benzidin auf 2 und auf 4 Theile Naphtol, das ist die reichlich $2^1/_2$- und 5fach molekulare Menge.

Bei einem früheren Anlass wurden 19 Grm. Benzidin mit 29 Grm. α-Naphtol erhitzt. Das Verarbeitungsverfahren wich von demjenigen bei späteren Versuchen theilweise ab (worauf nicht eingegangen werden kann) und sei bloss erwähnt, dass neben 10,7 Grm. Mononaphtylbase 21,2 Grm. an nahezu reinem Dinaphtylbenzidin erhalten worden sind, resp. 47,1 % der theoretischen Menge.

Nach dem Verhältniss 1 : 2 wurden (bei 3 Versuchen) 150 Grm. Benzidin und 300 Grm. α-Naphtol in dem bei der Darstellung des α-Naphtylbenzidins erwähnten Apparate und im ununterbrochenen Kohlendioxydstrom erhitzt. Die Erschei-

nungen waren ähnliche. Gegen 230°—240° (langsam gesteigertes Erhitzen) trat zuerst ersichtlich Wasserbildung ein; sie wurde bis 280°—290° sehr lebhaft und vollzog sich überwiegend in den ersten 7—8 Stunden und bis circa 300°. Doch ist im Ganzen 15—16 Stunden lang und schliesslich auf 330°—340° erhitzt worden. Die Schmelze erstarrte unter Bildung grosser kugliger Aggregate zu einer hellgelben, krystallinischen und dabei etwas zähen Masse. Sie ist durch Zerreiben und anhaltendes Auskochen mit Weingeist, unter Wiederholung dieses Verfahrens, vom unveränderten Naphtol event. Benzidin, sowie theilweise vom vorhandenen Naphtylbenzidin befreit und pulverig erhalten worden. Nun folgte eine sehr anhaltende (12—15 stündige) Extraction des Pulvers im früher beschriebenen Dampf-Kupfertrichter durch rückfliessend siedenden und zeitweise erneuerten Weingeist, bis dieser, anfangs sich beträchtlich färbend, nahezu farblos blieb und einen nur unerheblichen Destillationsrückstand lieferte. Noch während des Kochens hatte sich eine sehr geringe Menge α-Dinaphtylbenzidin ausgeschieden.

Das rückständige, lichtgelbliche bis lichtgelblichgraue, feine Pulver schmolz (bei drei verschiedenen Darstellungen) von 241°—242° (statt 245°) — und, nach einer weiteren Extraction mit Weingeistdampf, noch gleich. Durch Umlösen der Verbindung aus heissem Anilin wird der richtige Schmelzpunkt unschwer erreicht. Doch ist ihre Extraction (zwei Präparate weiter verarbeitet) im Kupfertrichter mit Benzoldampf, da sie automatisch geht, zweifellos vorzuziehen. Nach circa 3 Stunden wurde frisches Benzol genommen. Die successiven Benzolauszüge schieden noch heiss und später beim Erkalten krystallinisches α-Dinaphtylbenzidin aus, das von vornherein nahezu richtig schmolz. Gefundene Schmelzpunkte der Krystalle vom Auszug I) 243,5°—244°, II) 244°—244,5°, III) 244,5°—245°. — Nur die Mutterlauge der Krystallisation zu I) hinterliess einen nicht unbedeutenden dunklen Rückstand (3%—4% der extrahirten Masse), die Rückstände der Mutterlaugen zu II) und III) waren unbedeutend.

Das im Kupfertrichter gebliebene und die überwiegende (10—15 fache) Menge bildende α-Dinaphtylbenzidin schmolz bei 244°—244,5° und im 2. Fall bei 243,5°—244°. Noch-

malige Behandlung mit Benzoldampf änderte den Schmelzpunkt nicht.

Auf Eingangs erwähnte Benzidin- und α-Naphtylmengen (150 Grm. und 300 Grm.) wurden erhalten A) mit Weingeist, B) zudem mit Benzol behandeltes, hier sowohl ungelöstes als auskrystallirtes α-Dinaphtylbenzidin:

A)	212 Grm.	240 Grm.	247 Grm.
B)	—	222 „	236 „

statt ber. 355,4 Grm., das sind:

A)	59,7 %	67,5 %	69,5 %
B)	—	62,5 „	66,4 „

der Theorie.

Die alkoholischen Auszüge (siehe oben) sind in einem Fall (A, 212 Grm.) behufs weiterer Untersuchung abdestillirt worden. Es blieb eine zähe, pechartige Masse zurück. Diese wurde durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Lauge vom überschüssigen Naphtol befreit und hierbei körnig erhalten. Durch kochendes Benzol ging fast Alles in Lösung. Eingeleiteter Chlorwasserstoff erzeugte einen klumpigen, braunen Niederschlag, der mit salzsäurehaltigem Benzol extrahirt wurde. Das graduell eingeengte Filtrat schied einen krystallinischen Stoff aus und zuletzt kam unerquickliche schmierige Substanz. Beim Umlösen obigen Stoffs aus Benzol wurden lange feine Nadeln vom Habitus des α-Naphtylenoxyds erhalten. Sie waren stickstofffrei (Berlinerblauprobe) und schmolzen bei 183°, während für das α-Naphtylenoxyd 182° und 184° angegeben sind. Dinaphtyloxyd ist nicht aufzufinden gewesen.

Der Chlorwasserstoff-Niederschlag wurde zunächst mit Wasser ausgezogen (Entfernung von event. vorhandenem Salzsäurebenzidin), dann durch Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in das pulverig auftretende Sulfat des α-Naphtylbenzidins übergeführt. Dieses ist durch Auskochen mit Benzol von etwas eingemischtem α-Dinaphtylbenzidin befreit und schliesslich, wie üblich, auf die freie Base verarbeitet worden. Sie destillirte bei 13 Mm. Druck der grossen Hauptmenge nach von 355°—365° (uncorr.) und schmolz nach einmaligem Umlösen aus Benzol bei 154,5° (statt 155°). — Ausbeutebetrag 39 Grm.

Nun das Ingredientienverhältniss 1 Benzidin zu 4 α-Naphtol. Es wurden 50 Grm. und 200 Grm. dieser Stoffe schliesslich auf 300° und in Summa 13 Stunden lang erhitzt (Reactionsverlauf im Ganzen wie früher). Dann aber wurde das überschüssige Naphtol abdestillirt, bis sozusagen nichts mehr überging, resp. bis 365°. Das Destillat wog 85 Grm. Es löste sich nahezu gänzlich in verdünnter Lauge und siedete bei 285,5°. (Kochpunkt des α-Naphtols 282°.)

Der Siederückstand bei 365° erstarrte ausgezeichnet blättrig-krystallinisch, war aber erst nach einigen Stunden hart und leicht zu pulvern. Kalter Weingeist entzog dem Pulver 27 Grm. eines zu circa $^2/_3$ von 284°—295° siedenden Körpers, das ist in der Hauptsache α-Naphtol. (Leider ist der Siederückstand weggeräumt worden.) Der ersten Extraction des Pulvers folgte nun im Kupfertrichter diejenige a) mit Weingeistdampf[1]) und dann b) mit Benzoldampf. Schmelzpunkt des ungelösten Körpers sub a) 243°, sub b) 243,5°—244°, ferner c) der Krystallisationen aus dem gewechselten Rücklaufbenzol 243°, 244° und 244,5°, d) des Mutterlaugenrückstandes der letzten Krystallisation 244°.

Das α-Dinaphtylbenzidin sub a) wog 105 Grm., sub b) (hier die Krystallisationen aus dem Rücklaufbenzol inbegriffen) 103,5 Grm. statt berechneter 118,5 Grm., das sind 88,6 % und 87,3 % der Theorie.

Die Ausbeute ist mit der verdoppelten Naphtolmenge um circa 20 % gestiegen. Und das unveränderte α-Naphtol lässt sich nahezu rein abdestilliren. Ein sehr grosser Naphtolüberschuss ist zweifellos zu empfehlen.

Die in der einen oder anderen Weise erhaltene Dinaphtylverbindung, ein graustichig lichtgelbliches Pulver, hielt einen gelblichen Stich hartnäckig zurück. Sie konnte jedoch durch wiederholtes Umlösen aus heissem Anilin, unter einer Kohlendioxydatmosphäre (da sonst Dunkelfärbung resp. Oxydation eintritt), weiss erhalten werden in perlmutterähnlich glän-

[1]) Die Untersuchung des alkoholischen Auszugs ergab die Gegenwart von etwas α-Dinaphtylbenzidin, von α-Naphtylbenzidin und α-Naphtylenoxyd.

zenden Flittern bis Blättchen. Beim schliesslichen Umlösen einer Partie aus vielem heissem Benzol ergaben sich feine, fast immer etwas verflachte, farblose und eher glasglänzende Nadeln.

Analysenergebniss.

	Berechnet für $C_{32}H_{24}N_2$:	Gefunden:
C	88,07 %	87,77 %
H	5,51 „	5,84 „
N	6,42 „	6,55 „.

Das α-Dinaphtylbenzidin ist auch in siedendem Alkohol und Aether nur sehr wenig, dagegen in heissem Anilin und Nitrobenzol sehr leicht löslich, so dass die erkaltenden Lösungen compact erstarren. In Benzol löst sich die Dinaphtylverbindung wenig.

1 Theil derselben wurde bei 24° gelöst gefunden in 405, bei Siedehitze (nach 3 stündigem Erhitzen) in 67,3 Theilen Benzol.

Diese Lösungen fluoresciren lebhaft bläulich-violett. Sie färben sich an der Luft allmählich röthlich bis schliesslich rothbraun. Aehnlich verhält sich angefeuchtete feste und besonders die nicht ganz reine Verbindung.

Das reine α-Dinaphtylbenzidin schmilzt, unter vorangehendem Schrumpfen, bei 244,5°—245° (Schmelzprobe bei 240° ins Heizbad eingeführt). Es lässt sich unverändert destilliren. Hierbei diente allerdings nicht völlig reine Verbindung vom Schmelzp. 241°—242°. (Die beabsichtigte Versuchswiederholung mit ganz reinem Präparat war nicht mehr auszuführen.) Sie siedete, Druck circa 3 Mm., fast gänzlich von 380°—390° und bei erneuter Destillation, Druck 2—2,5 Mm., zwischen 360°—370°, die Hauptmenge von 365°—366°. (Schmelzpunkt des schön strahlig erstarrten Destillats 242° und nach der Behandlung als Pulver mit Aether 244,5°—245°.)

Noch ist versucht worden, das so hochmolekulare Dinaphtylbenzidin mit überhitztem Wasserdampf zu destilliren. Destillationsapparat wie beim α-Naphtylbenzidin. Angewandt 100 Grm. Dinaphtylverbindung vom Schmelzp. 241°—242°. Temperatur des Wasserdampfes und der Schmelze (in der Kupferblase) circa 400°. Relativ reichlich ging über ein lichtgelblicher, später intensiver bis chromgelb gefärbter Körper.

Versuchsdauer $2^1/_2$ Stunden. Destillat 80,1 Grm., Blasenrückstand (dunkler, krystallinischer, erst oberhalb 300° schmelzender Körper) 5,1 Grm. Die Hauptfraction des Destillats (gut $^{11}/_{12}$) schmolz noch unter dem Ausgangskörper resp. bei 235°—237° und, nach der Krystallisation aus Anilin, bei 244°—244,5°. Soweit diese Beobachtungen entnehmen lassen, gelingt die Verflüchtigung des α-Dinaphtylbenzidins durch Wasserdampf nicht ohne alle Zersetzung.

Die Basicität des dinaphtylirten Benzidins ist gering. Seine Lösung in warmem Benzol wird durch eingeleiteten Chlorwasserstoff wohl gefällt (siehe Isolirung des α-Naphtylenoxyds), aber beim Durchschütteln mit 25 procent. Schwefelsäure trat keine nachweisbare Reaction ein.

Mit salpetriger Säure und Salpetersäure giebt auch die α-Dinaphtylverbindung farbige Reactionen (Versuchseinzelheiten wie beim α-Naphtylbenzidin).

$NaNO_2$. Ihre Lösung in conc. Schwefelsäure färbte sich mit dem Nitrit resp. salpetriger Säure gelblichgrün, dann beinahe undurchsichtig dunkel und war, nach starker Verdünnung (mit conc. Schwefelsäure), noch dunkelgrün.

KNO_3. Bewirkte gleichfalls eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Sie hält an. Kennzeichnet das α-Dinaphtylbenzidin.

β-Naphtylbenzidin.

Diese Base wurde aus β-Naphtol und Benzidin ungefähr gleich ausgiebig erhalten, wie aus letzterem mit α-Naphtol das α-naphtylirte Benzidin. Doch sind weitere Versuche wünschenswerth, namentlich auch rücksichtlich der Bedeutung des Chlorcalciums für die Reaction.

Angewandt wurden:

A) 100 Grm. Benzidin und 70 Grm. β-Naphtol (plus 2 Grm. $CaCl_2$).
B) 150 Grm. Benzidin und 87 Grm. β-Naphtol (plus 2 Grm. $CaCl_2$).
C) 300 Grm. Benzidin und 168 Grm. β-Naphtol.
D) 100 Grm. Benzidin und 70 Grm. β-Naphtol.

Die Mischungen wurden unter den bei der Darstellung des α-Naphtylbenzidins mitgetheilten Cautelen erhitzt. Auf Luftausschluss ist wiederum sehr zu achten. Wasser machte sich gegen 220° bemerkbar. Die Hauptmenge tritt in den ersten 3—4 Stunden aus.

Mischung A) ist nur 6 Stunden lang auf 260°—270°, B) circa 9 Stunden lang auf 290°—320°, C) ungefähr gleich, D) 11 Stnnden lang auf 290°—310° erhitzt worden, doch stieg hier die Temperatur einige Zeit auf 360°.

Die graulichgelblichen bis hellgrauen krystallinischen Reactionsmassen waren leicht fein zu pulvern. A, B und C sind durch erschöpfendes Auskochen mit reinem und laugehaltigem Wasser vom intacten β-Naphtol und Benzidin befreit worden (siehe auch beim α-Naphtylbenzidin). D dagegen wurde successiv mit salzsäurehaltigem, laugehaltigem und reinem siedendem Wasser extrahirt. Salzsäure-β-Naphtylbenzidin löst sich in Wasser nicht. Und das Benzidin wird, nach dem zweiten Verfahren, rascher entfernt.

Die mehr oder weniger hellgrauen Extractionsrückstände, bezw. rohes β-Naphtylbenzidin, wogen:

A) 90 Grm. B) 146 Grm. C) 220 Grm. D) 116 Grm.

das sind

A) 59,8 % B) 77,5 % C) 60,8 % D) 77,0 %

des theoretischen Betrages.

Das rohe β-Naphtylbenzidin enthält zwischen 20 % und 30 % dinaphtylirte Verbindung (siehe später einen Ausnahmefall). Diese blieb beim Auskochen mit Benzol, als darin sehr wenig löslich, zum allergrössten Theile zurück. Die Extraction der Präparate A und B mit überschüssigem Benzol (je 2 Liter) ergab 19,5 Grm. und 30,7 Grm. (das sind 21,7 % und 21,8 %) ungelöstes β-Dinaphtylbenzidin vom Schmelzp. 230°—231° (statt 238°—239°); andere 5—6 Grm. müssen, nach der ermittelten Löslichkeit zu schliessen, ausgezogen worden sein.

Das von den erkaltenden Auszügen in röthlichen Blättchen abgesetzte β-Naphtylbenzidin liess sich durch alleiniges Umkrystallisiren (aus Benzol) ebensowenig rein erhalten wie die isomere α-Verbindung und aus denselben Gründen. Gleich dieser Base muss das β-Naphtylbenzidin nach einander destillirt und in sein Sulfat übergeführt werden.

Zuerst sei einer Destillation mit überhitztem Wasserdampf gedacht.

200 Grm. des rohen Präparats C wurden (in der mehrfach erwähnten Kupferblase mit angefügtem Brauseapparat)

auf 330°–340° erhitzt und Dampf von 310° darüber geleitet. Es destillirte anhaltend ein lockerer, schwammig aussehender, weisser Stoff; später und bei sinkender Verflüchtigung wurde er schwach bis zuletzt stark gelbstichig. Nach 5—5½ Stunden hörte die Destillation fast ganz auf.

Erhalten wurde in 5 Fractionen 125,7 Grm. gleichartiges, weisses, nach dem Trocknen hellgraues Destillat vom Schmelzp. 138°—140°, dann wieder in 5 Fractionen 6,3 Grm. lichtgelbliche bis röthlichbräunliche Verbindung, welche höher und bis 212° schmolzen resp. in steigender Menge Dinaphtylverbindung enthielten. Dazu kamen in der Destillationsblase 33 Grm. röthlichbräunlicher, strahlig-blättriger Rückstand vom Schmelzpunkt 229°, d. i. angenähert reines β-Dinaphtylbenzidin.

Das Hauptdestillat enthielt 3,1% (Schmelzp. 231°) dieser Verbindung. (Bestimmung siehe diejenige des isomeren α-Körpers.)

Vortheilhafter als mit überhitztem Dampf wird auch das β-Naphtylbenzidin im Vacuum destillirt. Hierbei diente I. aus Benzol umgelöste bezw. vom meisten β-Dinaphtylbenzidin befreite, II. noch ganz rohe β-Mononaphtylbase.

I. 83 Grm. ungelöste Base der Darstellung B (bräunliche, blättrig-krystallinische Masse) wurden bei 13—14 Mm. Druck destillirt. Die grosse Hauptmenge siedete von 380°—390°; 3,4 Grm. blieben zurück, wobei noch reichlich primäres Produkt. Das ölige, hellgelbe Destillat erstarrte zu einer blättrig-krystallinischen Masse vom Schmelzp. 143,5°—144°. Es enthielt 2% Dinaphtylbenzidin[1]) (Schmelzp. 233°).

II. Angewandt 110 Grm. des rohen Präparates D. Dasselbe siedete, Druck 13 Mm., bis über 400°, wo dann sozusagen nichts mehr überging. Rückstand im Siedekolben 42 Grm.[2]) Destillat (Aussehen wie sub I) 65,5 Grm. Wieder destillirt, kochte es bei 12—13 Mm. Druck fast constant zwischen 378° bis 380°.

---

[1]) Die Krystallisation einer Partie des Destillats aus heissem Benzol brachte nahezu weisse Blättchen vom Schmelzp. 144°—144,5°. Sie waren von β-Dinaphtylbenzidin nicht frei. Gefunden 0,8%.

[2]) Bei der Bereitung des Präparates D war die Temperatur eine Zeit lang bedeutend zu hoch gestiegen. Der unerwartet grosse Siederückstand erklärt sich wohl dadurch am ehesten.

Die mit Wasserdampf und im Vacuum erzielten Destillate sind übereinstimmend verarbeitet worden. Hierbei ergaben sich nur geringfügige Verschiedenheiten. Speciell werden die Beobachtungen mit den doch reineren Vacuumdestillaten besprochen.

Die zunächst fein gepulverten Destillate lösten sich in dem 6—7fachen Gewicht kochenden Benzols so gut wie rückstandslos auf. Bei einer geringen Abkühlung (so beim Abfiltriren oder schon beim Umgiessen in einen andern Kolben) schied sich, zwar nicht immer, aber doch wiederholt, nun bedeutend schwerer löslich gewordene, krystallinische Base massenhaft aus. Sie löste sich bei lange unterhaltenem Kochen mit reichlich mehr Benzol wieder auf. (In einem Fall gelang die Lösung nur allein durch ein stundenlang fortgesetztes Kochen. Möglicher Weise ist dieses die Hauptsache.) Die schwach gelbliche Solution schied beim Durchschütteln mit verdünnter überschüssiger Säure einen etwas aufgequollenen, flockigen, bald aber dicht und pulverig werdenden Niederschlag aus. Derselbe ist nicht anders verarbeitet worden wie unter analogen Umständen das rohe α-Naphtylsulfat. Es lässt sich auf dieses verweisen. Nur sei erwähnt, dass das Auskochen des Sulfats der β-Base mit Benzol schliesslich im kupfernen Rückflusstrichter eine Reihe von Stunden fortgesetzt werden muss, weil sich das eingemischte β-Dinaphtylbenzidin noch viel schwieriger in Benzol löst als die isomere α-Verbindung. Aus dem Extractionsbenzol schied sich, zuerst schon in der Wärme, krystallinisches β-Dinaphtylbenzidin aus. Doch schliesslich lieferte das erneuerte Benzol auch nach mehrstündigem Rückfluss sieden so gut wie keinen Destillationsrückstand.

Das gereinigte Sulfat ist mit verdünntem Ammoniak anhaltend erwärmt u. s. w. auf β-Naphtylbenzidin verarbeitet worden. Dieses, eine grauweisse Masse, wurde im Vacuum destillirt. Das blättrig erstarrte, noch etwas gelbliche Destillat entfärbte sich, als staubfeines Pulver, beim Digeriren und Waschen mit kaltem Alkohol, worauf die Krystallisation aus heissem Benzol folgte. Besässen die zuerst angeschossenen Krystalle einen leichten Graustich, so sind sie rasch (zweckmässig durch einen Wattepfropfen) abzufiltriren. Das Filtrat krystallisirt massenhaft in farblosen, nach dem Trocknen in

gelinder Wärme (am besten unter Luftausschluss) in weissen und perlmutterähnlich glänzenden Blättchen.

Stickstoffgehalt des bei 110°—120° getrockneten Präparates:

N Gefunden: 9,46; 9,48%. Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2$: 9,03%.

Es sei noch erwähnt, dass das β-Naphtylbenzidin aus verdünnten, warmen, benzolischen Lösungen, beim langsamen Erkalten, in durchsichtigen, farblosen und häufig gut ausgebildeten rhombischen Täfelchen anschiesst, welche durch Verwachsung an den Ecken, seltener den Kanten entlang, Gruppen bilden und nur hier und da einzeln auftreten. Aus heissen verdünnten alkoholischen Solutionen krystallisirt die β-Base in Blättern.

Das β-Naphtylbenzidin ist durchweg schwerer löslich als die isomere Alphaverbindung. Es löst sich in Alkohol und Aether, selbst beim Kochen, wenig auf. Von Benzol wird es nur in der Hitze reichlich aufgenommen.

1 Thl. der Base löste sich bei 19° in 232, bei 20,5° in 218 Thln. Benzol. (Nicht destillirtes und auch nicht völlig reines Präparat war bedeutend leichter löslich. Gefunden bei 20°: 1 Thl. desselben auf 117,4 Thle. Benzol.) Die benzolische Lösung fluorescirt bläulich.

Bemerkenswerth sind die Schmelzverhältnisse des β-Naphtylbenzidins. Die im Vacuum destillirte, dann gepulverte Base schmolz direct und auch nach der Extraction mit Weingeist (Weisswaschen) zwischen 150°—151°, mitunter schrumpfte sie vorher, um 144°, schwach ein. Nach der Krystallisation aus Benzol backten einzelne Präparate bei 144°—145° zusammen, wurden dann glasartig, andere geriethen bei erwähnter Temperatur theilweise bis ganz in Fluss, sie erstarrten 2°—3° höher entweder sofort krystallinisch oder zunächst glasartig mit nachfolgendem Krystallinisch- und zugleich Undurchsichtigwerden. Bei 150°—150,5° oder 150,5°—151° verflüssigten sich alle Proben und erstarrten beim Erkalten krystallinisch. Sie schmolzen hinterdrein bei mehrfach wiederholtem Erhitzen noch 1—2 Mal direct zwischen 150° und 151°, später aber schon bei 144°, ohne dass weitere Temperaturerhöhung zum Erstarren führte. — Zweifelsohne verschmiert resp. oxydirt sich das wiederholt eingeschmolzene β-Naphtylbenzidin und schmilzt dann niedriger. In der That verflüssigten sich nicht völlig reine Präparate von vornherein definitiv bei 142°—144°.

Das reine β-Naphtylbenzidin siedete bei 2—2,5 Mm. und 12—13 Mm. Druck von 300°—310° resp. 370°—375° (uncorr.).

Es destillirte (in einer Wasserstoffatmosphäre) unter dem gewöhnlichen Luftdruck (740 Mm. Bstd.), gleich der isomeren Alphabase, innerhalb weniger Grade, von 504°—510°, doch blieb ein ziemlich erklecklicher kohliger Rückstand. Das grösstentheils krystallinisch erstarrte und lichtgelbliche Destillat (7,1 Grm. auf 9,5 Grm. Ausgangssubstanz) bestand sehr überwiegend (5,8 Grm.) aus β-Naphtylbenzidin mit erheblichen Mengen Benzidin und Naphtalinspuren. Erstere Base ist in der beim α-Naphtylbenzidin angegebenen Weise isolirt und sicher als solche erkannt worden (Schmelzp. 142°—143°; Siedepunkt, 13 Mm. Druck, ca. 370°; Farbenreactionen).

Gleich den Salzen des α-Naphtylbenzidins sind auch diejenigen der isomeren Betabase wenig löslich oder unlöslich. Sie werden am besten wie jene bereitet — durch Schütteln der in Benzol gelösten Base mit Säure u. s. w. Auch ist beim Auswaschen überschüssiges und namentlich heisses Wasser zu vermeiden.

Chlorhydrat.

Dargestellt wie oben. Es bildet einen lockeren, erst nach der Extraction mit Benzol völlig weissen Stoff.

Berechnet für die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2.HCl$ 10,24 %, gefunden (bei 105° getrocknetes Präparat) 10,34 % Chlor.

Das Chlorhydrat löst sich in salzsäurehaltigem kochendem Weingeist etwas auf und krystallisirt daraus in kleinen, zu Flöckchen vereinigten Nädelchen.

Heisses Wasser wird durch das Salz scharf sauer. Benzol entzieht diesem dann eine erkleckliche Menge krystallinisch zurückbleibender freier Base.

Sulfat.

Darstellung s. o. Bildete nach der Behandlung mit warmem Benzol ein nahezu kreideweisses Pulver.

Berechnet für $(C_{22}H_{18}N_2)_2H_2SO_4$ 13,65 %, gefunden (Trocknung bei 110°) 13,45 % Schwefelsäure.

2 Grm. des Salzes gaben an Benzol, nach vorangegangenem $^3/_4$stündigem Kochen mit 250 Ccm. Wasser, 0,054 Grm. β-Naphtylbenzidin ab, d. s. 2,7 % ihres Gewichts.

Die in conc. Schwefelsäure gelöste β-Base färbte sich mit salpetriger Säure ($NaNO_2$) successiv gelblich, gelblichgrün, grün, später stark ins Schwärzliche ziehend, dann folgte eine im auffallenden Licht bräunliche bis schliesslich braune Farbe mit grünlichem Stich im durchfallenden Licht.

Salpetersäure (KNO_3) bewirkte eine intensiv rothbraune Färbung. Sie gleicht unter correspondirenden Umständen derjenigen des α-Naphtylbenzidins, sticht aber mehr ins Rothe.

β-Dinaphtylbenzidin.

Bei der Darstellung dieses Stoffs fanden sich ganz ähnliche Verhältnisse wie bei derjenigen der isomeren α-Verbindung.

Benzidin und Naphtol wurden im Verhältniss von 1 zu A) $1^1/_2$, zu B) $1^2/_3$ (sehr angenähert), zu C) 2, zu D) 4 Gewichtstheilen in der schon bei anderen Naphtylbenzidinen besprochenen Weise erhitzt. Gegen 230° entstand merklich Wasser, ganz reichlich um 280°—290°, so dass die Hauptreaction nach 4—5 Stunden vorüber war. Doch ist 2—$2^1/_2$ Mal länger und schliesslich bis über 330° (für die naphtolreichste Mischung auf 305°) erhitzt worden. — Die krystallinisch erstarrten, meistens hellgelblichen Reactionsmassen liessen sich leicht fein pulvern.

Schmelze A wurde mit vielem Aether sehr anhaltend und wiederholt ausgekocht, bis dieser nur noch Spuren von Stoff löste. Das zurückgebliebene, nahezu weisse Dinaphtylbenzidin schmolz bei 237°, statt wie normal 238,5°—239°.

Die Massen B und C sind mit siedendem Weingeist extrahirt, dann im kupfernen Rückflusstrichter zuerst eine Reihe von Stunden mit Weingeistdampf, später auch anhaltend mit Benzoldampf behandelt worden, bis der mehrmals gewechselte Weingeist (nach 2stündigem Sieden) nur noch sehr geringe Destillationsrückstände lieferte und anderseits die erkalteten Mutterlaugen der krystallinischen Absätze im Rücklaufbenzol (dieses Anfangs gefärbt, schliesslich so gut wie farblos) blos Spuren von krystallinischem Stoff zurückliessen.

Uebrigens schmolzen erwähnte Absätze von reinem β-Dinaphtylbenzidin wenig verschieden. Beispielsweise gefunden: 237°—237,5° und 237,5°—238°. — Der noch etwas graulichviolette Extractionsrückstand B schmolz bei 237°, der kreide-

weisse und blättrig-krystallinisch gewordene Rückstand C bei 238°—238,5°.

Nun die naphtolreichste Reactionsmasse D. Sie wurde im Destillirkolben bis auf 375° erhitzt resp. bis sich fast kein β-Naphtol mehr verflüchtigte. Nahezu die Hälfte (48%) der ursprünglichen Menge ging über.[1]) Der blättrig erstarrte, sehr leicht pulverbare Rückstand ist, unter Anwendung von Alkohol und Benzol, ganz so wie B und C verarbeitet worden. Beschaffenheit des hierbei erhaltenen β-Dinaphtylbenzidins übereinstimmend mit derjenigen des Präparats C. Schmelzp. 238°.

Erhalten wurden auf beistehend verzeichnete Mischungen von Benzidin und β-Naphtol:

A) 19 Grm. und 29 Grm. B) 60 Grm. und 101 Grm.
C) 70 Grm. und 140 Grm. D) 30 Grm. und 120 Grm.,

die nachfolgenden Quanta β-Dinaphtylbenzidin — und zwar unter Extraction im Fall I. A mit Aether; B, C und D mit Weingeist, II. B, C und D ausserdem mit Benzol, wobei die aus letzterem krystallisirte Verbindung mit eingerechnet ist. (Sie beträgt nur 2—3% der Gesammtmenge.)

I.	A) 31,2 Grm.	B) 101 Grm.	C) 149 Grm.	D) 67 Grm.
II.	—	B) 99,8 Grm.	C) 146,5 Grm.	D) 66 Grm.

d. s.

I.	A) 69,3 %	B) 71,0 %	C) 89,8 %	D) 94,2 %
II.	—	B) 70,2 %	C) 88,8 %	D) 92,8 %

der theoretischen Ausbeute an β-Dinaphtylbenzidin.

Das dinaphtylirte Benzidin wurde behufs der Analyse ein paar Mal aus heissem Anilin umgelöst (schliesslich unter Nachwaschen mit Benzol, salzsäurehaltigem Weingeist, dann Wasser) und bei 110° getrocknet.

	Berechnet für $C_{32}H_{24}N_2$:	Gefunden:
C	88,07 %	87,82 %
H	5,51 „	5,63 „
N	6,42 „	6,55 „.

Der dinaphtylirte Körper krystallisirt aus sehr vielem heissem Benzol in ganz feinen Blättchen, aus nicht zu wenig

[1]) Das überdestillirte β-Naphtol siedete von 284°—285°. Eine Probe löste sich so gut wie complett in Benzol.

Nicht unerklecklich viel β-Naphtol war im Destillationsrückstand geblieben und ging bei der Extraction mit Weingeist in diesen über.

heissem Anilin in weissen, perlmutterähnlich glänzenden Blättern bis feinen Täfelchen. Er wird von kochendem Anilin sehr reichlich aufgenommen, und die erkaltenden Lösungen erstarren complett; in Weingeist und Aether ist er fast unlöslich, in Benzol sehr wenig löslich.

Gefunden bei Siedehitze (nach 3stündigem Rückflusskochen): 1 Thl. dinaphtylirte Base auf 307 und 309 Thle. Benzol. Bei 20° erheischte ihre Lösung mehrere Tausend (5000—7000) Theile dieses Solvens. Die Lösungen fluoresciren bläulichviolett.

Ganz reines, mehrmals aus Anilin umkrystallisirtes β-Dinaphtylbenzidin zeigte als den höchsten Schmelzp. 238,5° bis 239° (Schmelzprobeeinführung ins Heizbad bei 230°). [1]) Bei 2—2,5 Mm. Druck siedete die Dinaphtylverbindung zwischen 370°—380° (uncorr.) und zwar ganz überwiegend von 375° bis 376°. Das (zunächst völlig eingeschmolzene) Destillat erstarrte ausgezeichnet strahlig-grossblättrig-krystallinisch.

Gleich dem α-Dinaphtylbenzidin hat auch der isomere β-Körper nur sehr schwach basische Eigenschaften.

Seine Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich mit salpetriger Säure ($NaNO_2$) stahlblau, dann sehr charakteristisch intensiv blau, mit Salpetersäure (KNO_3) intensiv blau.

α-β-Dinaphtylbenzidin.

Bei der Einwirkung des β-Naphtols auf α-Naphtylbenzidin und von α-Naphtol auf β-Naphtylbenzidin ist wohl zuerst an die Bildung des obigen Diamins zu denken, zweitens an diejenige einer Mischung von α- und β-Dinaphtylbenzidin.

In der That entsteht z. B. aus p-Oxydiphenylamin mit p-Toluidin [2]) und aus p-Oxyphenyl-p-tolylamin mit Anilin [3]) kein gemischtes Diamin (Phenylparatolyl-p-phenylendiamin), sondern übereinstimmend eine Mischung von Diphenyl-p-phenylendiamin und Diparatolyl-p-phenylendiamin.

---

[1]) Bemerkenswerther Weise schmelzen die beiden betanaphtylirten Benzidine niedriger als die ihnen entsprechenden Alphabasen.

[2]) Calm, Ber. 16, 2809.

[3]) Hatschek u. Zega, dies. Journ. [2] 33, 236.

p-Oxyphenyl-p-tolylamin und o-Toluidin[1]) erzeugen zugleich Diparatolyl-p- und Diorthotolyl-p-phenylendiamin u. s. w.

Dagegen lassen sich bekanntlich zahlreiche gemischte Amine, so beispielsweise das Phenyl-p-tolylamin, α-β-Dinaphtylamin, Phenyl-α- und Phenyl-β-naphtylamin u. s. w. aus den geeigneten Phenolen und primären Aminen darstellen.

Die Reaction der beiden Naphtole und Naphtylbenzidine von jeweilen verschiedenem Präfix liefert nur einen einzigen Körper, das α-β-Dinaphtylbenzidin.

Das α-Naphtylbenzidin (A) und β-Naphtylbenzidin (B) wurde ein jedes mit seinem vierfachen Gewicht (das ist die reichlich 8,5fache molekulare Menge) des Naphtols von anderem Vorzeichen, wie immer in einer Kohlendioxydatmosphäre, erhitzt. Noch unter 270° entstand deutlich Wasser, ausgiebig bei 280°—290°. Die Reactionsmassen sind anhaltend auf diese Temperatur, schliesslich auf ca. 300° erhitzt worden, bis die Wasserbildung, soweit erkennbar, fast ganz aufgehört hatte. Gesammte Operationsdauer 11—12 Stunden.

Die erstarrten Schmelzen bildeten gelbliche, krystallinische, harte Massen. Masse B (aus β-Naphtylbenzidin und α-Naphtol) ist übrigens durch erneutes Erhitzen bis auf 370° vom meisten überschüssigen α-Naphtol befreit worden. (Vortheilhaftere Arbeitsweise. Destillat nahezu reines α-Naphtol.) Beide Reactionsprodukte liessen sich leicht fein pulvern. Sie sind durch wiederholtes Auskochen mit laugehaltigem Wasser vom α- resp. β-Naphtol befreit, dann zur Eliminirung anderer Stoffe, namentlich Oxyde des Naphtalins, mit Aether extrahirt und hierbei weiss erhalten worden.

Die dunklen, nicht gerade erheblichen Rückstände des Extractionsäthers lösten sich in wenig Aether, bis auf geringe Mengen ähnlicher heller Stoffe, wie vorhin erwähnt. Sie wurden mitsammt der ihnen zugehörenden Hauptpartie aus vielem kochendem Benzol umgelöst.

Präparat A wie B krystallisirte in schwach gelbstichigen, beinahe farblosen Nadeln. Aehnliche Krystalle lieferten auch die Mutterlaugen. Die erste Krystallisation betrug bei A

[1]) Hatschek u. Zega, dies. Journ. [2] 33, 237.

85,5 %, bei B 86,5 % der Gesammtausbeute. Schmelzp. 200,5° bis 201° und 200°—200,5° statt 200,5°—201°. Nicht viel anders (200° und 197°) schmolz die Krystallisation der ersten Mutterlaugen A und B. Die zweiten Mutterlauge-Krystallisationen (geringe Mengen), von beträchtlich niedrigerem Schmelzpunkt, wurden durch Umlösen aus Benzol auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht. Schliesslich blieben in beiden Fällen dunkle, feste Mutterlaugenrückstände, welche noch α- bezw. β-Naphtylbenzidin enthielten (nachgewiesen, unter zuvoriger Isolierung als Salzsäuresalz, durch bekannte Farbenreactionen).

α- und β-Dinaphtylbenzidin sind überhaupt unfindbar gewesen, obschon sich selbst kleine Mengen, namentlich des β-Körpers, kaum hätten übersehen lassen. Eine gegenseitige Verdrängung der beiden Naphtyle findet darnach nicht statt.

Bei früheren Versuchen wurde ein jedes der beiden Naphtylbenzidine mit seinem gleichen Gewicht des Naphtols von verschiedenem Vorzeichen erhitzt, jedoch unter Zugabe von 20 % Chlorcalcium. Dieses allerdings dürfte hier entbehrlich sein. Beim Erhitzen wurde ähnlich verfahren, aber die Temperatur der Schmelzen schliesslich auf 340° erhöht. Sie bildeten beim Erstarren gelbliche, harte, hier glasartige Massen. Diese sind durch Wasser von Chlorcalcium befreit und darauf nach dem schon mitgetheilten Verfahren verarbeitet worden.

Die Präparate C) aus Naphtylbenzidin und β-Naphtol und D) aus β-Naphtylbenzidin und α-Naphtol stimmten unter einander und mit den vordem beschriebenen Präparaten überein, waren aber nicht ohne weiteres so rein wie letztere, bezw. erheischte die Reinigung eine Krystallisation (aus Benzol) mehr.

Erhalten aus:

A) 10 Grm. α-Naphtylbenzidin und 40 Grm. β-Naphtol
B) 10 Grm. β-Naphtylbenzidin und 40 Grm. α-Naphtol
C) 10 Grm. und 10 Grm. der Körper sub A
D) 10 Grm. und 10 Grm. der Körper sub B

statt berechneter 14,07 Grm. α-β-Dinaphtylbenzidin:

A) 11,4 Grm. B) 11,6 Grm. C) 7,0 Grm. D) 7,6 Grm.

reine krystallisirte Verbindung, d. s. successive:

81,0 % 82,1 % 49,8 % 54 %

der theoretischen Menge.

Bestimmt wurde der Stickstoffgehalt je eines a) aus α-Naphtylbenzidin und β-Naphtol, b) aus β-Naphtylbenzidin und α-Naphtol dargestellten Präparats.

Gefunden: a) 6,53 %, b) 6,75 % Stickstoff. Berechnet für Dinaphtylbenzidin, $C_{32}H_{24}N_2$: 6,42 %.

Das α-β-Dinaphtylbenzidin krystallisirt aus warmem Benzol in mehr oder weniger büschlig gruppirten Nädelchen bis verflachten Stengelchen, welche mitunter, namentlich bei langsamer Krystallisation, auch dendritische Verzweigungen tragen. Ganz reine Verbindung ist seideähnlich glänzend und weiss. Jedoch haftete ein leichter Gelbstich wiederholt sehr an sonst normalen Präparaten. Sie liessen sich durch wiederholtes Umlösen aus Benzol, am besten nach der Destillation im Vacuum, farblos erhalten. Schmelzpunkt der α-β-Verbindung (beider Darstellungsweisen) 200,5°—201°. Dieselbe siedete bei 2 Mm. und 3,5 Mm. Druck von 365°—375° (Hauptmenge 370°) und von 380°—390° (uncorr.). Siedeverzüge kamen auch hier vor.

Die Löslichkeit des α-β-Dinaphtylbenzidins ist grösser als diejenige des isomeren α_2- und β_2-Körpers. Von heissem Anilin wird es in sehr grosser Menge aufgenommen. In Alkohol und Aether ist es auch bei Siedehitze nur wenig löslich.

4,82 Grm. der α-β-Verbindung lösten sich beim anhaltenden Kochen nicht vollständig in 140 Ccm. Benzol, wohl aber in 150 Ccm.

1 Thl. des α-β-Dinaphtylbenzols

I. aus α-Base und β-Naphtol, erheischte bei 24° 201 Thl. Benzol zur Lösung,

II. aus β-Base und α-Naphtol, bei 17° resp. 24° 224 und 201 Thl.

Die benzolischen, zunächst farblosen Lösungen des α-β-Körpers röthen sich beim Stehen an der Luft. Sie fluoresciren violett.

Gegen salpetrige Säure und Salpetersäure ($NaNO_3$ und KNO_3) verhielten sich die aus den Naphtylbenzidinen und Naphtolen mit verschiedenen Präfixen dargestellten α-β-Präparate identisch.

Natriumnitrit färbte ihre Lösungen in conc. Schwefelsäure übereinstimmend hübsch grün, hierauf schwärzlich bläulich resp. bei grosser Verdünnung stahlblau.

Salpeter verursachte, soweit erkennbar, die gleichen Färbungen.

Das α-β-Dinaphtylbenzidin zersetzt sich mit 20procent. Salzsäure bei höherer Temperatur vollständig.

Bei 250° entstanden reichlich auch harzige, in Lauge und Säure nicht lösliche Theile, jedenfalls Condensationsprodukte der zunächst gebildeten Naphtole. Es sind 200° nicht erheblich zu überschreiten. Dauer des Erhitzens 5 Stunden. Der Inhalt des Versuchsrohrs, eine gelbliche Flüssigkeit mit weissen lockern Theilen und einer compact erstarrten, dunklen Masse, wurde mit vielem Wasser vermischt und destillirt. Zuerst ging ganz überwiegend feinnadlige, später (Vorlagenwechsel) blätterig-krystallinische Substanz über. Nach längerer Zeit (unter zeitweisem Wasserzusatz) fortgesetztem Sieden enthielt der Destillationskolben nur noch sehr wenige unlösliche und definitiv unflüchtige Substanz.

Die beiden Destillatsfractionen sind mit Aether erschöpfend extrahirt und die Aetherrückstände aus warmem Wasser fractionirt krystallisirt worden. β-Naphtol liess sich aus jedem der Residua in den ihm zukommenden Blättchen vom Schmelzpunkt 122° sehr leicht rein darstellen. Dagegen ist die Reindarstellung des hauptsächlich im erstern Destillat vorhandenen, leichter flüchtigen und auch leichter löslichen α-Naphtols nicht vollständig gelungen. Es wurde wohl durch wiederholtes Umlösen in den ihm typischen schönen, langen Nadeln erhalten, welche aber noch unter 90° schmolzen. (Angeblich richtiger Schmelzp. 94°.) Dagegen stimmten die Farbenreactionen des Präparats durchaus auf α-Naphtol. (Rothstichig dunkelviolette Färbung, dann Fällung der verdünnten wässrigen Solution durch Chlorkalklösung und Fällung rothstichig violetter Flocken durch Eisenchlorid).

Die im Siedekolben naphtolfrei zurückgebliebene gelbliche Flüssigkeit lieferte mit Lauge einen reichlichen krystallinischen

Niederschlag, welcher durch wiederholtes Umlösen aus heissem Wasser in weissen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 127,5°—128° und mit überhaupt allen Eigenschaften des Benzidins erhalten wurde.[1])

Das α-β-Dinaphtylbenzidin wird also durch Salzsäure bei 200° in Benzidin und in die beiden isomeren Naphtole glatt zersetzt.

Die hier mitgetheilten Versuche sind im wissenschaftlichen Laboratorium der früheren Firma: „Basler Chemische Fabrik Bindschedler" (gegenwärtig: Basler Chemische Fabrik) ausgeführt worden.

---

[1]) Der Schmelzpunkt des Benzidins wird in den meisten Lehrbüchern immer noch zu 122° angegeben. Gewöhnliches käufliches, sowie als purissimum bezogenes Benzidin schmolzen nach mehrmaliger Krystallisation aus heissem Wasser, wie oben angegeben, bei 127,5° bis 128°. Bemerkt sei auch, dass das reine Benzidin unter dem gewöhnlichen Luftdruck (740 Mm. B.) von 400° — 401° constant destillirte. (Diphenylamin siedete am gleichen Thermometer bei 300°). Die destillirte und undestillirte Base schmolzen so gut wie gleich.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Untersuchungen in der Biazolreihe;

von

M. Busch.

(Schluss.) [1])

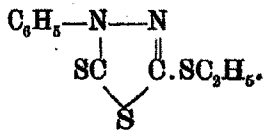
3. Ueber Phenyldithiobiazolonthiol;

von

W. Stramer.

Den früher[2]) beschriebenen Derivaten dieser Verbindung seien hier zunächst einige der schön krystallisirenden Sulfide angefügt.

Phenyldithiobiazolonthioäthan.



Jodäthyl setzt sich mit dem Kaliummercaptid in alkoholischer Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit um. Der Aethyläther wird aus der Reactionsflüssigkeit durch Zusatz von Wasser bei guter Kühlung gleich in glänzenden, weissen Blättchen gefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er grosse silberglänzende Blätter, die bei 66° schmelzen.

Analyse:

0,1507 Grm. Subst gaben 14,8 Ccm. N bei 17° und 743 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2S_3$:	Gefunden:
N	11,02 %	11,13 %.

Versetzt man die ätherische Lösung des Aethyläthers mit ätherischer Jodlösung, so scheidet sich das Jodadditionsprodukt nach kurzer Zeit in prächtigen, bronceglänzenden Blättern von braunrother Farbe ab. Der Körper ist leicht löslich in heissem Benzol und krystallisirt daraus in wunderschönen dunkelrothen

[1]) Erste Abhandlung: Seite 25.

[2]) Ber. 27, 2510.

Prismen. Schmelzp. 123°. Die Verbindung giebt leicht ihr Jod ab, die alkoholische Lösung wird durch Bisulfitlösung sofort entfärbt und liefert dann den Aethyläther zurück. Der Körper besitzt die erwartete Zusammensetzung.

0,2076 Grm. Substanz gaben 0,1946 AgJ.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2S_3J_2$:	Gefunden:
T	50,00 %	50,64 %.

Das Bromadditionsprodukt fällt auf Zusatz von Brom zur Lösung des Sulfids in CS_2 sofort gelb aus. Die Lösung in Benzol ist in der Wärme dunkelroth, beim Erkalten wird sie hellgelb, während sich zugleich das Bromderivat in prächtigen, seideglänzenden Nadeln von orangerother Farbe abscheidet. Schmelzp. 131°. Die Substanz ist in kaltem Alkohol unlöslich, bei gelindem Erwärmen spaltet sich das Brom ab und tritt substituirend in den Alkohol ein.

Die Aethylenverbindung, $C_8H_5N_2S_2.S.CH_2.CH_2S.C_8H_5N_2S_2$, aus dem Kaliumsalz und Aethylenbromid, bildet wasserhelle, derbe Krystalle, die bei 145° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Aether und Essigäther.

Analysen:

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4S_6$:	Gefunden:
H	2,92 %	3,27 %
C	45,18 „	44,76 „
N	11,71 „	11,79 „.

Das Benzylsulfid, $C_8H_5N_2S_2.SCH_2C_6H_5$, aus Kalisalz und Benzylchlorid wird zunächst ölig gefällt, aus nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung setzen sich schwachgelbliche, derbe Krystalle ab. Schmelzp. 93°.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2S_3$:	Gefunden:
S = 30,37 %	30,22 %.

Fügt man zur Lösung des Kaliummercaptids Benzoylchlorid, so scheidet sich die

Benzoylverbindung, $C_8H_5N_2S_2.S.COC_6H_5$, momentan als dicker Brei von feinen, weissen Nadeln aus. Das Produkt wird nur von siedendem Benzol und Chloroform leicht aufgenommen; behufs Reinigung wird es am besten aus Chloroform-Alkohol umkrystallisirt. Glänzende, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 154°.

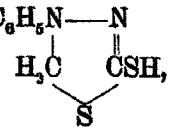
	Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2S_3O$:	Gefunden:
N	8,48 %	8,50 %.

Reduction des Phenyldithiobiazolonthiols.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass das vorliegende Biazolonderivat bei der Reduction mit metallischem Na in alkoholischer Lösung eine tiefer greifende Zersetzung erfährt, wurde Natriumamalgam als Reduktionsmittel gewählt.

In die alkoholische Lösung des Mercaptans oder des Kaliumsalzes bringt man so viel Amalgam (2procent.) als etwa der 8fachen molekularen Menge Natrium entspricht und lässt die Flüssigkeit einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass eine mit Salzsäure versetzte und zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aufgekochte Probe mit Eisenchlorid nicht mehr die grünlich schwarze Färbung des Dithiobiazolonthiols, sondern sofort einen schön orangefarbenen Niederschlag giebt; dies war nach ca. 4 Stunden der Fall. Die alkalische Lösung wurde nun angesäuert, wobei ein theilweise krystallinischer, schmutzigweisser Niederschlag ausfiel, der zunächst durch nochmaliges Lösen in kalter, verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure gereinigt wurde. Aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt, stellt der Körper wasserhelle, derbe Krystalle dar, die mit Ausnahme von niedrig siedendem Ligroïn von den gebräuchlichen Solventien leicht gelöst werden. Schmelzp. 112°. — Das Reductionsprodukt ist identisch mit dem auf anderem Wege gewonnenen

Phenylthiobiazolinthiol[1]),

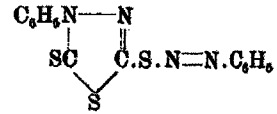


wie obendrein noch durch Vergleichung der betr. Disulfide und Methyläther festgestellt wurde. —

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Phenyldithiobiazolonthiolkalium: Trägt man in die gekühlte, wässrige Lösung des Kaliumsalzes Diazobenzolchloridlösung ein

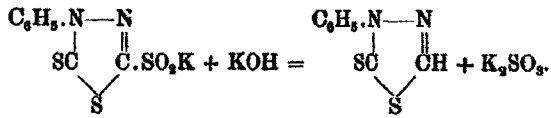
[1]) Ber. 28, 2638.

— es wurden äquimolekulare Mengen angewandt — so entsteht ein intensiv gelber Niederschlag, der sehr zersetzlicher Natur ist und jedenfalls das Diazosulfid,



repräsentirt. Das Produkt löst sich leicht in Aether, Benzol und Alkohol; beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt ein öliges, unangenehm riechendes Oel. Versucht man den gelben Niederschlag an der Luft auf Thon zu trocknen, so verpufft er. Diese plötzliche, stürmische Zersetzung wurde sogar einmal beobachtet, so lange die Substanz sich unter Wasser befand. Hier war die Diazochloridlösung ziemlich schnell in die Mercaptidlösung eingegossen worden, sodass sich der Niederschlag zusammengeballt hatte und an der Gefässwandung haftete; beim Versuch, ihn dort mit einem Glasstab loszulösen, trat momentan Verpuffung ein. —

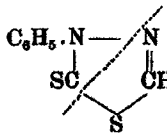
Es ist bereits früher[1]) darauf hingewiesen worden, dass es bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Disulfid des Phenyldithiobiazolonthiols nicht gelungen war, die neben dem Kaliummercaptid nach der Schiller-Otto'schen Reaction zu erwartende Sulfinsäure $C_8H_5N_2S_2.SO_2H$ zu isoliren. Ein nochmaliger Versuch nach dieser Richtung hin ergab, dass die intermedär entstandene Sulfinsäure im vorliegenden Falle unter dem Einfluss des Alkalis sofort gespalten wird. Der Process dürfte sich im Sinne folgender Gleichung abspielen:



Allerdings wollte es nicht gelingen, das erste Spaltungsprodukt, das Phenyldithiobiazolon, als solches zu fassen, dasselbe zerfällt vielmehr unter den Bedingungen der Reaction selbst wieder unter Sprengung des Biazolringes; als Produkt dieses secundären Vorganges erhielten wir Phenylthiourethan, was darauf

[1]) Ber. 27, 2514.

schliessen lässt, dass die Zerstörung des Ringmoleküls sich in folgender Weise vollzieht:



$$+ C_2H_5OH + KOH = C_6H_5.NH\cdot CS.OC_2H_5 + NCSK + H_2O.$$

Kocht man das Disulfid mit alkoholischem Kali, so bemerkt man nach kurzer Zeit die Abscheidung eines farblosen, krystallinischen Produktes, während die Flüssigkeit jetzt heftig zu stossen beginnt. Die in Alkohol ganz unlösliche Fällung erwies sich bei der analytischen Untersuchung als reines Kaliumsulfid. Das Filtrat von diesem Salz wurde reichlich mit Wasser versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt; das Extractionsmittel hinterliess beim Abdestilliren ein braungelbes, zum grösseren Theil krystallinisch erstarrendes Oel. Die von dem anhaftenden Oel durch Abpressen mit Filtrirpapier befreiten Krystalle sind in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich; zum Umkrystallisiren eignet sich am besten niedrig siedendes Ligroïn (sogen. Gasolin), aus dem die Substanz in wasserhellen, derben Nadeln oder Prismen zur Abscheidung kommt.

In dieser Weise gereinigt, schmilzt der Körper bei 72° bis 73°, nachdem schon gegen 70° ein Erweichen zu beobachten ist; er besitzt schwach saure Natur, löst sich in verdünnter Natronlauge bei schwachem Erwärmen und wird durch Essigsäure wieder als weisser Niederschlag gefällt. Eigenschaften und Analyse lassen unzweideutig erkennen, dass in der fraglichen Verbindung das Phenylthiourethan:

$$C_6H_5.NHC.S.OC_2H_5,$$

vorliegt.

0,1219 Grm. Substanz gaben 8,4 Ccm. N bei 10° und 736 Mm. B.
0,1895 Grm. Substanz gaben 0,244 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_{11}NSO$:	Gefunden:
N	7,73 %	7,99 %
S	17,70 „	17,66 „.

4. Einwirkung von Aminbasen auf Phenyldithiobiazolondisulfid;

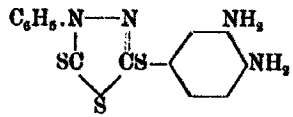
von

Jos. Wolff.

Es ist Eingangs auseinandergesetzt worden, in welcher Weise aliphatische und aromatische Amine das vorstehende Disulfid zerlegen. Von primären aromatischen Aminen waren bisher nur das Anilin, o- und p-Toluidin zur Untersuchung herangezogen worden[1]), es war zunächst noch von Interesse, das Verhalten des Disulfids gegen die Phenylendiamine und die beiden Naphtylamine zu verfolgen.

Disulfid und o-Phenylendiamin.

Das Disulfid wurde in der ca. 15fachen Menge Alkohol fein suspendirt, die entsprechende Menge Diamin — 1 Mol. Disulfid auf 2 Mol. Diamin — hinzugefügt und unter Rückfluss gekocht, bis Lösung erfolgte. In der dunkel gefärbten Flüssigkeit zeigte sich nach längerem Stehen eine reichliche Abscheidung bräunlich gelber Krystallwärzchen, beim Einengen der Reactionsflüssigkeit bis etwa zur Hälfte wurde noch eine weitere Quantität dieses Produktes gewonnen. Der neue Körper löst sich in der Wärme in Alkohol, Chloroform wie Benzol und kommt aus letzterem in derben Kryställchen zur Abscheidung, die bei 159°—160° schmelzen. — Den Analysen zu Folge ist ein Biazolonrest in das Molekül des Diamins eingetreten, demgemäss das Phenyldithiobiazolon-thio-orthodiaminobenzol:



entstanden.

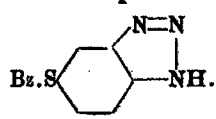
I. 0,1787 Grm. Subst. gaben 0,068 Grm. H_2O u. 0,3313 Grm. CO_2.
II. 0,1979 Grm. Subst. gaben 30 Ccm. N bei 20° und 737 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S_2$:	Gefunden:
H	3,61 %	4,24 %
C	50,60 „	50,55 „
N	16,86 „	16,81 „.

[1]) Ber. 29, 2140.

Aus den letzten Mutterlaugen von vorstehendem Sulfid wurde als zweites Reactionsprodukt das Mercaptid des o-Phenylendiamins in langen, rosafarbenen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 180° liegt. Dass in diesem Körper wirklich das genannte Salz vorliegt, ergiebt sich mit Sicherheit daraus, dass die wässrige Lösung auf Zusatz von Alkali das Diamin, durch Salzsäure das Phenyldithiobiazolonthiol ausscheidet. Die Spaltung des Disulfids ist also hier in analoger Weise wie beim Anilin verlaufen.

Dass das Diaminophenylensulfid die ihm zuertheilte Constitution besitzt, geht auch aus seinem Verhalten gegen salpetrige Säure hervor. Versetzt man die salzsaure alkoholische Lösung der Base — das salzsaure Salz ist schwer löslich in Alkohol — mit Nitritlösung, so scheidet sich bald ein weisser, flockiger Niederschlag ab, die Fällung wird durch Zusatz von Wasser vollständig. Das Produkt wird nur von Alkohol und Eisessig in grösserer Menge aufgenommen und krystallisirt daraus in feinen Nädelchen, die bei 186°—187° schmelzen. Die Verbindung besitzt schwach saure Eigenschaften und ist zweifellos die dem Diamin entsprechende Azimidoverbindung:



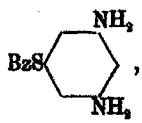
0,1587 Grm. Subst. gaben 27,4 Ccm. bei 13° und 747 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_9N_3S_2$:	Gefunden:
N	20,40 %	20,05 %.

Disulfid und Metaphenylendiamin.

Das Metadiamin setzt sich unter den oben angegebenen Bedingungen glatt mit dem Disulfid um; zur Lösung des Disulfids (5 Grm.) war $^3/_4$stündiges Kochen erforderlich. Das

Biazolon-thio-metadiaminobenzol,



fiel in fast farblosen Nädelchen aus, die von Aether, Benzol und Alkohol schwer, von Chloroform leicht gelöst werden.

Aus alkoholischer Lösung, die grüne Fluoreszenz zeigt, schiesst der Körper in farblosen Nadeln an, die sich an der Luft langsam oberflächlich gelb färben. Schmelzp. 164°—165°.

Analysen:

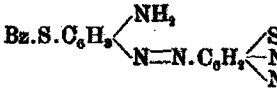
I. 0,180 Grm. Subst. gaben 0,0625 Grm. H_2O u. 0,332 Grm. CO_2.
II. 0,1906 Grm. Subst. gaben 28,4 Ccm. N bei 19° u. 740 Mm. B.
III. 0,1496 Grm. Subst. gaben 0,3201 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S_3$:	Gefunden:
H	3,61 %	3,85 %
C	50,60 „	50,30 „
N	16,86 „	16,66 „
S	28,91 „	29,38 „.

Das Chlorhydrat der Base krystallisirt in feinen, gelben Nädelchen.

Aus der von vorstehendem Sulfid abfiltrirten Reactionsflüssigkeit setzte sich nach dem Eindampfen das m-Phenylendiaminsalz des Mercaptobiazolons krystallinisch ab; einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildete es derbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Wird zur salzsauren alkoholischen Lösung des m-Diaminophenylensulfids wässrige Nitritlösung — äquimolekulare Menge — gegeben, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth; bald bildet sich ein braunrother, flockiger Niederschlag, der aus Alkohol, Eisessig wie Benzol stets in mikrokrystallinischer Form ausfiel. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei 156°—157°. Der Analyse gemäss liegt der zu erwartende chrysoidinartige Körper vor:



0,0811 Grm. Subst. gaben 13,7 Ccm. N bei 20° und 734 Mm. B.

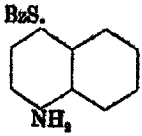
	Berechnet für $C_{28}H_{21}N_9S_6$:	Gefunden:
N	18,66 %	18,65 %.

Disulfid und Paraphenylendiamin. Dieses Diamin wirkt auch bei mehrstündigem Erhitzen nicht auf das Disulfid ein, das Reactionsgemisch färbt sich schliesslich schwarz unter zunehmender Verharzung; jedenfalls gelang es mir nicht, ein reines Produkt zu isoliren. Es scheint in diesem Falle also ebenso wenig wie beim Paratoluidin der Biazolonrest in Orthostellung zu einer Aminogruppe eingreifen zu können.

Disulfid und α-Naphtylamin.

5 Grm. Disulfid wurden mit einem geringen Ueberschuss an α-Naphtylamin in 40 Ccm. Alkohol gekocht; bereits nach ca. 10 Minuten trat klare Lösung ein und beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das Reactionsprodukt wird von den gebräuchlichen Solventien in der Wärme aufgenommen, besonders leicht von Aceton; aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar. Schöne Krystalle erzielte ich aus Chloroform-Alkohol und zwar seideglänzende, fächerartig angeordnete Nadeln. Schmelzpunkt 132°—133°. Eine Stickstoffbestimmung gab die dem

Phenyldithiobiazolon-thio-α-aminonaphtalin,



zukommenden Zahlen.

0,197 Grm. Substanz lieferten 20 Ccm. N bei 20° und 740 Mm. B.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3S_3$:	Gefunden:
N	11,40 %	11,80 %.

Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{13}N_3S_3.HCl$, fällt aus der mit Salzsäure angesäuerten, alkoholischen Lösung der Base auf vorsichtige Zugabe von Aether in farblosen Nädelchen aus.

0,1212 Grm. Substanz gaben 0,058 Grm. AgCl.

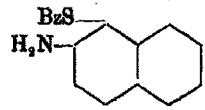
	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3S_3.HCl$:	Gefunden:
Cl	11,54 %	11,79 %.

Die salzsaure Lösung des Sulfids färbt sich auf Zusatz von Nitritlösung bordeauxroth, die Diazoverbindung liefert, mit β-Naphtol gekuppelt, einen bordeauxrothen Azofarbstoff, der aus Eisessig und Benzol in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 221°—222° erhalten wurde. Der Farbstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure blauviolett.

Disulfid und β-Naphtylamin.

β-Naphtylamin reagirt gleich der α-Verbindung viel leichter mit dem Disulfid als die Phenylendiamine. Das

Phenyldithiobiazolon-thio-β-aminonaphtalin,

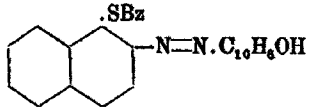


bildet seideglänzende, farblose Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 152° schmolzen; es löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln beim Erwärmen ziemlich leicht.

0,1716 Grm. Subst. gaben 0,0598 Grm. H_2O und 0,3721 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3S_3$:	Gefunden:
H	3,54 %	3,87 %
C	58,85 „	59,13 „.

Das Chlorhydrat erhielt ich in schwach gelben Täfelchen. Das β-Aminonaphtalinsulfid wird durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt, die sich mit β-Naphtol zu einem Azofarbstoff vereinigt, der aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol in atlasglänzenden, schön zinnoberrothen Nädelchen krystallisirt. Schmelzp. 199°—200°. Der Verbindung muss folgende Konstitution zuertheilt werden:



0,1708 Grm. Substanz gaben 15,9 Ccm. N bei 13° und 739 Mm. B.

	Berechnet für $C_{26}H_{18}N_4S_3O$:	Gefunden:
N	10,72 %	10,72 %.

Schliesslich wurde noch versucht, das Disulfid mit Diphenylamin in Reaction zu bringen, jedoch ohne Erfolg. Weder beim Kochen in Alkohol oder Chloroform, noch beim Erhitzen im Rohre auf 100° erlitt das Disulfid irgend welche Veränderung. — Nachdem das Aethylanilin sich analog dem Anilin mit dem Disulfid umsetzt, kann die Indifferenz des Diphenylamins nicht auf der sekundären Natur dieser Base beruhen, sondern sie muss dem Mangel an Basizität zugeschrieben werden, dem zu Folge das Diphenylamin nicht mehr im Stande ist, ein Mercaptid mit dem Biazolonthiol zu bilden.

5. Ueber die Condensationsprodukte des Phenyldithiobiazolonhydrosulfamins mit Aldehyden und Ketonen;

von

Jos. Wolff.

Die Darstellung des Biazolonhydrosulfamins,

aus Phenyldithiobiazolondisulfid und alkoholischem Ammoniak wurde früher[1]) näher angegeben und dort auch bereits die aus Benzaldehyd und Zimmtaldehyd resultirenden Sulfime, sowie die Aldimchlorhydrate dieser Aldehyde beschrieben. Es erübrigte, das Hydrosulfamin auch in seinem Verhalten gegen aliphatische Aldehyde und Ketone zu studiren. Weiterhin habe ich noch einige aromatische Aldosulfime behufs Gewinnung der betreffenden Aldime dargestellt.

Was zunächst das Verhalten der niederen aliphatischen Aldehyde anbetrifft, so reagirt sowohl Formaldehyd wie Acetaldehyd unter lebhafter Wärmeentwicklung mit dem Hydrosulfamin. Bringt man die 40procent. wässrige Lösung von Formaldehyd direct mit dem Amin zusammen, so resultirt ein zähflüssiges, theilweise verharztes Produkt, aus dem kein einheitlicher Körper zu isoliren war. In alkoholischer Lösung zerfällt das Hydrosulfamin unter dem Einfluss des Formaldehyds in Ammoniak und Disulfid, welch letzteres bald zur Abscheidung kommt; der Aldehyd wirkt also hier reduzirend.

Ein ähnliches Resultat lieferten die Versuche mit Acetaldehyd; lässt man die Komponenten unter guter Kühlung direct auf einander einwirken, so entsteht ein dunkelbraun gefärbtes Oel, welches möglicherweise das erwartete Sulfim enthält; meine Bemühungen, das letztere in reiner Form zu isoliren, scheiterten an der Zersetzlichkeit der Substanz.

Nicht besser war der Erfolg bei den Versuchen mit einem höher molekularen Aldehyd der aliphatischen Reihe, dem

[1]) Ber. 29, 2133.

Oenanthol. Fügt man zu dem Amin die genau abgewogene äquimolekulare Menge Aldehyd, so vereinigen sich beide unter Wasserabscheidung zu einer gelblichen, syrupartigen Masse, die mit keinen Mitteln zum Erstarren zu bringen war. Das Produkt wurde alsdann mit Benzol aufgenommen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und vorsichtig Gasolin zugegeben; nach einiger Zeit schied sich das Condensationsprodukt jedoch wieder als dickflüssiges Oel ab; das gleiche Resultat ergab sich bei einer Lösung in Chloroform-Alkohol.

Phenyldithiobiazolonfuralsulfim,

Furol reagirt, gleich dem Benzaldehyd, glatt mit dem Hydrosulfamin unter Wasseraustritt und Bildung des entsprechenden Sulfins. Den Condensationsprocess leitet man zweckmässig bei ca. 80° ein, da bei höherer Temperatur partielle Zersetzung unter Wärmeentwicklung erfolgt. Die Beobachtung dieser Temperatur ist auch bei den weiter unten angeführten Versuchen geboten. Das Gemenge der Componenten schmilzt vorübergehend zu einer Flüssigkeit zusammen, die bald darauf bereits während des Erwärmens krystallinisch erstarrt. Das durch Aufstreichen auf Thon getrocknete Reactionsprodukt wird in wenig Chloroform gelöst und Alkohol bis zur Trübung hinzugefügt; aus dieser Lösung fielen bald fast farblose Nädelchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzp. 152° zeigten. Der Körper ist schwer löslich in Aether und Alkohol.

0,1991 Grm. Substanz gaben 23,6 Ccm. N bei 17° und 744 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_9N_3S_2O$:	Gefunden:
N	13,16 %	13,46 %.

Furaldimchlorhydrat, $C_4H_3O.CH:NH(HCl)$.

Das Furalsulfim wird in so viel reinem, gut getrocknetem Benzol gelöst, dass beim Abkühlen auf etwa 20° keine Abscheidung erfolgt, darauf die Lösung mit einem Drittel ihres Volumens über Na getrockneten Aether versetzt und alsdann

tropfenweise alkoholische Salzsäure hinzugegeben. Der Gehalt der frisch dargestellten Säure ist bestimmt, man verwendet von derselben etwas mehr, als der molekularen Menge entspricht. Die Flüssigkeit trübt sich auf Zusatz der Säure unter schwacher Gelbfärbung, zugleich scheiden sich geringe Mengen Harz ab, von dem schnell abfiltrirt wird, wobei der Zutritt von Feuchtigkeit möglichst zu vermeiden ist. Aus der in einem gut verschlossenen Gefäss aufbewahrten Flüssigkeit kommt dann nach kurzer Zeit das salzsaure Salz des Furaldims[1]) in farblosen, gefiederten Nädelchen zur Ausscheidung, die mit wenig absolutem Aether gewaschen und zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0,1298 Grm. Substanz gaben 0,1435 Grm. AgCl.

0,1415 Grm. Substanz gaben 13,6 Ccm. N bei 13° und 733 Mm. B.

	Berechnet für $C_5H_5NO.HCl$:	Gefunden:
Cl	26,99 %	27,34 %
N	10,64 „	10,95 „.

Das Salz erweicht gegen 50° und schmilzt bei 52° zu einem trüben, gelben Oel. Durch Wasser wird es momentan

---

[1]) Das Furaldimchlorhydrat scheint auch aus Furfuramid unter der Einwirkung von Salzsäure und Alkohol zu entstehen analog der Bildung des Benzaldinchlorhydrats aus Hydrobenzamid (Ber. 29, 2143). Leitet man in die mit der entsprechenden Menge Alkohol versetzte Lösung des Furfuramids in reinem trocknen Benzol gut getrocknete, gasförmige Salzsäure, so fällt sofort eine zähe, braune Masse aus, die nach kurzer Zeit unter Schwarzfärbung vollständig verharzt. Lässt man dagegen die Salzsäure mit einiger Vorsicht ganz langsam und unter schwachem Bewegen der Flüssigkeit über die letztere streichen, so scheiden sich gelbe, zähe Oeltröpfchen an den Wandungen des Gefässes ab. Die bald abgegossene Benzollösung lieferte auf Zusatz von etwa dem gleichen Volumen absol. Aether noch eine grössere Menge desselben Produktes, das trotz mannigfacher Bemühungen nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Aus seinem Verhalten gegen Wasser — Zerfall in Aldehyd und Salmiak — zu schliessen, scheint das Reactionsprodukt Furaldimchlorhydrat zu enthalten, das jedoch bei dem niedrigen Schmelzpunkt des Salzes nicht auskrystallisirt.

Aus dem m-Trinitrohydrobenzamid liess sich das m-Nitrobenzaldimchlorhydrat ebenfalls nicht darstellen; die Versuche scheitern hier bereits daran, dass das genannte Hydrobenzamid unter den hier in Betracht kommenden Bedingungen von Salzsäure nicht gespalten wird; durch Salzsäure gesteht die Lösung sofort zu einer Gallerte, die allem Anscheine nach aus dem Chlorhydrat des Trinitrohydrobenzamids besteht.

in Furol und Salmiak zerlegt, weshalb bei der Darstellung jede Spur von Feuchtigkeit auszuschliessen ist, andernfalls ist das resultirende Produkt stets mit Salmiak verunreinigt.

Mit Phenylhydrazin reagirt das Salz des Furaldims unter lebhafter Erwärmung, neben Salmiak konnte aus der Reactionsmasse das Hydrazon des Furols isolirt werden.

Da die übrigen Sulfime und Aldime in ähnlicher Weise wie die betreffenden Derivate des Furols und Benzaldehyds gewonnen werden können, sich auch in ihrem Verhalten nicht wesentlich von den letzteren unterscheiden, so kann ich mich im Folgenden auf die Wiedergabe der Eigenschaften beschränken.

m-Nitrobenzalsulfim,

$$Bz.S.N{=}\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{3}{N}O_2,$$

aus Metanitrobenzaldehyd und Biazolonhydrosulfamin. Die Lösung des Sulfims in Chloroform gestand auf Zugabe von Alkokol zu einer Gallerte, aus der sich über Nacht kugelige Aggregate abgesetzt hatten, die sich unter dem Mikroskop als Haufwerke von feinen, verfilzten Nädelchen zu erkennen gaben. Die Substanz schmilzt bei 173°—174° zu einem gelben Oel, welches sich gegen 200° unter Aufschäumen und Rothfärbung zersetzt. Löslich in Chloroform und Benzol.

0,1109 Grm. Substanz lieferten 14,6 Ccm. N bei 17° u. 748 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4S_2O_2$:	Gefunden:
N	14,97 %	14,93 %.

m-Nitrobenzaldimchlorhydrat,

$$\underset{1}{NO_2}.C_6H_4.\underset{3}{CH}:NH(HCl).$$

Die Spaltung des Nitrobenzalsulfims durch Salzsäure geht nicht so leicht von statten, wie diejenige des Furalsulfims, die Benzollösung muss desshalb kurze Zeit auf etwa 50° erwärmt werden. Bei einem in der Kälte angestellten Versuch enthielt das Salz noch etwas unverändertes Sulfim. Der beim Furaldim zweckmässig befundene Zusatz von Aether zur Benzollösung kann hier wie in den folgenden Fällen unterbleiben, da die betreffenden Salze genügend schnell zur Ausscheidung kommen.

Das Nitrobenzaldimchlorhydrat bildet feine, farblose Nädelchen, die bei 249°—250° zu einem rothgelben Oel schmelzen.

Eine kleine Probe mit wenig Wasser übergossen, lieferte Nitrobenzaldehyd in krystallinischer Form zurück.

0,220 Grm. Substanz gaben 28 Ccm. N bei 15° und 748 Mm. B.

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_2.HCl$:	Gefunden:
N	15,01 %	14,66 %.

p-Methoxybenzalsulfim,

$$BzS.N{=}\underset{1}{C}H.C_6H_4.\underset{4}{O}CH_3,$$

aus Anisaldehyd und dem Hydrosulfamin. Aus Chloroform-Alkohol in zu Drusen vereinigten, farblosen Nadeln, die ausser von $CHCl_3$ noch von Benzol in grösserer Menge gelöst werden. Schmelzp. 145°—146°.

p-Methoxybenzaldimchlorhydrat,

$$CH_3O.\underset{1}{C_6H_4}.\underset{4}{CH}:NH(HCl).$$

Feine, farblose Nädelchen, die gegen 170° erweichen und bei 175°—176° schmelzen.

0,1139 Grm. Substanz gaben 0,0956 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_8H_9NO.HCl$:	Gefunden:
Cl	20,69 %	20,70 %.

Piperonalsulfim, $Bz.S.N{=}CH.C_6H_3\langle\overset{O}{O}\rangle CH_2$,

aus Piperonal und Hydrosulfamin. Dasselbe krystallisirt aus Chloroform-Alkohol in feinen, verfilzten Nädelchen, aus Benzol in seideglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 183°—184° unter Zersetzung zu einem rothbraunen Oel schmelzen.

0,1684 Grm. Substanz lieferten 17 Ccm. N bei 15° und 728 Mm. B.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3S_3O_2$:	Gefunden:
N	11,26 %	11,31 %.

Piperonaldimchlorhydrat,

$$CH_2\langle\overset{O}{O}\rangle C_6H_3.CH:NH^{(HCl)}.$$

Dieses Salz wurde aus der Benzollösung in feinen, zu Flocken vereinigten, farblosen Nädelchen ausgeschieden; es

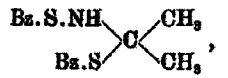
zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, erweichte gegen 180° und schmolz unscharf bei 229°—230° zu einem dunklen Oel.

0,1919 Grm. Substanz gaben 13,5 Ccm. N bei 16° und 739 Mm. B.

	Berechnet für $C_3H_7NO_2.HCl$:	Gefunden:
N	7,54 %	7,97 %.

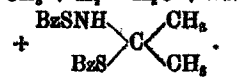
Aceton und Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin.

Aceton vereinigt sich begierig mit dem Hydrosulfamin, jedoch bildet sich nicht das erwartete Ketosulfim, der Process nimmt vielmehr einen ziemlich complicirten Verlauf. Bei der Reaction tritt Ammoniak aus, ferner entstehen zwei verschiedene Produkte, ein hochschmelzendes (A) und ein niedrig schmelzendes (B). Der analytischen Untersuchung zufolge muss dem Körper A die Formel



dem Körper B diejenige eines Acetonylsulfids $BzS.CH_2.CO.CH_3$ zuertheilt werden; der fragliche Prozess dürfte sich demnach im Sinne folgender Gleichung vollziehen:

$$3\,BzS.NH_2 + 2\,CH_3COCH_3 + H_2 = H_2O + 2\,NH_3 + BzSCH_2COCH_3$$



Der zur Reaction erforderliche Wasserstoff wird dem Aceton entnommen. Die reducirende Wirkung des Acetons kommt übrigens auch dem Phenyldithiobiazolondisulfid gegenüber zur Geltung, indem dieses beim Erhitzen mit dem Keton auf 100° vollständig in das Mercaptobiazolon zurückverwandelt wird.

Löst man das Biazolonhydrosulfamin unter schwachem Erwärmen in etwa der doppelten Menge Aceton, so giebt sich nach einigen Augenblicken eine energische Reaction kund unter lebhaftem Aufkochen der Flüssigkeit und Entweichen von Ammoniak, gleichzeitig beginnt die Abscheidung von gelblich weissen Kryställchen; es ist dies das oben mit A bezeichnete Produkt. Wird das Filtrat von A mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und das Aceton abdestillirt, so wird beim Erkalten der grösste Theil des noch im Aceton verbliebenen Bestandtheiles an A ausgeschieden. Aus den letzten Antheilen der alkoholischen Mutterlauge krystallisirt dann

schliesslich der Körper B in gelben Nädelchen aus, die jedoch noch mit geringen Mengen von A verunreinigt sind; von letzteren werden sie durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol befreit.

Der Körper A ist in den gewöhnlichen Solventien sehr schwer löslich, nur von Chloroform, Xylol, Eisessig auch Amylalkohol wird er bei Siedetemperatur in grösserer Menge aufgenommen. Aus Chloroform erhält man wasserhelle, glasglänzende keine Prismen, die bei 186°—187° unter Zersetzung und Braunfärbung schmelzen. Durch Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge wird das Produkt nicht verändert, concentrirte Schwefelsäure nimmt es in der Kälte unversehrt auf, dagegen tritt beim Erhitzen mit dieser Säure ein Zerfall des Moleküls ein; von den Spaltungsstücken war nur das Biazolondisulfid zu fassen.

I. 0,2615 Grm. Subst. gaben 0,0845 Grm. H_2O u. 0,4815 Grm. CO_2.
II. 0,2496 Grm. Subst. gaben 30 Ccm. N bei 17° und 742 Mm. B.
III. 0,2045 Grm. Subst. gaben 0,566 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_5S_6$:	Gefunden:
H	3,93 %	3,59 %
C	44,97 „	45,— „
N	13,80 „	13,78 „
S	37,86 „	38,01 „.

Eine nach der kryoskopischen Methode in Naphtalin als Lösungsmittel vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Lösungsmittels 15 Grm.
I. 0,178 Grm. Substanz gaben eine Erniedrigung von 0,016°.
II. 0,377 Grm. Substanz gaben eine Erniedrigung von 0,034°.

Berechnet: M = 507. Gefunden: I. M = 519.
II. M = 516.

Die Verbindung B, die als Phenyldithiobiazolon-thioaceton zu bezeichnen wäre, ist im Gegensatz zu A in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich; sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 98°—99° gefunden wurde. Die Substanz ist gegen Säuren und Basen indifferent.

0,1989 Grm. Substanz gaben 0,0678 Grm. H_2O u. 0,3369 Grm. CO_2.
0,1759 Grm. Substanz gaben 15 Ccm. N bei 16° u. 734 Mm. B.
0,2015 Grm. Substanz gaben 0,5093 $BaSO_4$.

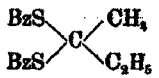
	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2S_2O$:	Gefunden:
H	3,54 %	3,78 %
C	46,80 „	46,15 „
N	9,92 „	9,64 „
S	34,04 „	34,68 „.

Die Bestimmung des Molekulargewichts wurde in derselben Weise wie bei dem Körper A ausgeführt, sie ergab weniger gut stimmende Zahlen.

Berechnet: M = 284. Gefunden: M = 335, 342 u. 326.

Methyläthylketon und Hydrosulfamin.

Das Amin wurde mit einem Ueberschuss an Keton übergossen; nach kurzer Zeit gab sich der Eintritt der Reaction durch Wärmeentbindung und den Geruch nach Ammoniak zu erkennen, während gleichzeitig das Amin in Lösung ging. Zur Entfernung des Ketons wurde die Masse mit Wasser behandelt, das zurückbleibende Oel mit Aether aufgenommen und die Lösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zur Verdunstung gebracht; es hinterblieb ein gelbliches, aromatisch riechendes Oel, das nicht in krystallinischen Zustand übergefüht werden konnte. Die Analyse des Oeles lässt in demselben das Biazolonmercaptol des Methyläthylketons



erblicken; die Einwirkung des Ketons auf das Amin dürfte sich deshalb hier in folgender Weise vollzogen haben:

0,1589 Grm. Subst. lieferten 16 Ccm. N bei 15° und 739 Mm. B.

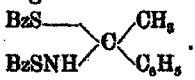
	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4S_6$:	Gefunden:
N	11,07 %	11,46 %.

Das Hydrosulfamin vereinigt sich auch mit dem Methylpropylketon unter ähnlichen Erscheinungen wie das Methyläthylderivat; auch hier konnte das Reactionsprodukt nur in Form eines dickflüssigen, gelben Oeles gewonnen werden.

Acetophenon und Biazolonhydrosulfamin.

Das mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetophenon vermischte Amin geht im Verlauf einiger Tage nach

und nach in Lösung, wobei der Geruch nach Ammoniak deutlich wahrnehmbar ist. Das zur Entfernung des überschüssigen Ketons mit Wasserdampf behandelte Oel erstarrt in der Kälte zu einer glasigen Masse; diese wurde mit Chloroform aufgenommen, und die Lösung mit viel Alkohol versetzt. Nach einigen Tagen waren derbe Prismen auskrystallisirt, die — nach ihrem Stickstoffgehalt zu urtheilen — in ihrer Zusammensetzung dem aus Aceton und Amin entstehenden Körper A nahestehen, d. h. folgende Verbindung darstellen dürften:



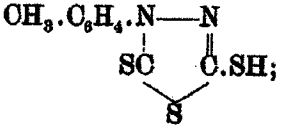
Der Körper schmilzt bei 158°—159°.

0,2475 Grm. Subst. lieferten 27 Ccm. N bei 16° und 745 Mm. B.

	Berechnet für $C_{24}H_{19}N_5S_6$:	Gefunden:
N	12,80 %	12,46 %.

Neben dem Phenyldithiobiazolonthiol sind noch einige Arryldithiobiazolonthiole dargestellt und ähnlich dem Phenylderivat in ihrem Verhalten studirt worden. Die Untersuchung wurde in der Benzolreihe auf das o- und p-Tolyl- sowie das Anisylderivat, in der Naphtalinreihe auf das α- und β-Naphtylderivat ausgedehnt. Es ergab sich, dass die betreffenden Hydrazine sämmtlich durch Schwefelkohlenstoff unter dem Einfluss von alkoholischem Kali gleich dem Phenylhydrazin glatt in die entsprechenden Dithiobiazolonthiole übergeführt werden. Diese Mercaptane stellen gleich ihren Alkalisalzen gut krystallisirende Verbindungen dar, die Salze der Schwermetalle bilden gefärbte, unlösliche Niederschläge. Die Mercaptobiazolone verwandeln sich unter dem Einfluss oxydirender Agentien sehr leicht in die entsprechenden Disulfide, beim o-Tolyl- und α-Naphtylderivat ist die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff so gross, dass es nur unter besonderer Vorsicht gelang, die Mercaptane als solche zu fassen. Die Disulfide sind (ebenso wie in der Biazolinreihe) sämmtlich durch ihre Leichtlöslichkeit in Chloroform ausgezeichnet, während sie von anderen Solventien meist nur wenig aufgenommen werden; die beim Phenyldithiobiazolondisulfid beobachteten Umsetzungen mit Ammoniak und Aminbasen lassen sich auch hier in derselben Weise durchführen.

6. Ueber Paratolyldithiobiazolonthiol,



von

H. von Baur-Breitenfeld.[1])

10 Grm. frisch bereitetes Paratolylhydrazin werden in 30 Ccm. Alkohol gelöst, 15 Grm. Schwefelkohlenstoff sowie 8 Grm. Aetzkali, gelöst in ca. 25 Ccm. Alkohol, hinzugegeben und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Beim Erwärmen färbt sich die Masse gelbroth; nach 5 Stunden ist die Reaction beendet. Nachdem die event. von geringen ungelösten Bestandtheilen abfiltrirte Lösung zur Hälfte eingeengt, krystallisirt das Kaliumsalz des Tolyldithiobiazolonthiols in gelblichen Nadeln aus; dieselben werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich sind, fast weiss erhalten.

0,1541 Grm. Substanz gaben 0,0495 Grm. K_2SO_4:

	Berechnet für $C_9H_7S_3N_2K$:	Gefunden:
K	14,03 %	14,34 %.

Aus der wässrigen Lösung wird durch Chlorbaryum das Baryumsalz, $Ba(C_9H_7S_3N_2)_2$, in glänzenden, weissen Nadeln gefällt.

0,1825 Grm. Substanz gaben 0,0675 Grm. $BaSO_4$:

	Berechnet für $(C_9H_7S_3N_2)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	22,27 %	21,72 %.

Das p-Tolyldithiobiazolonthiol wird aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes als weisser Brei von feinen, glänzenden Nädelchen niedergeschlagen; das Produkt färbt sich in kurzer Zeit gelb, durch Oxydation zum Disulfid. Um die Substanz analysenrein, d. h. frei von Disulfid zu erhalten, wurde sie mit Aether aufgenommen, niedrig siedendes Gasolin hinzugefügt und der Aether vorsichtig bis zur beginnenden Krystallisation abdestillirt. Man bekommt auf diese Weise

[1]) Aus der Inaug.-Dissert. des Verf.

gelbliche Nadeln, die bei 155° schmelzen und sich bei der Analyse als reines Sulfhydrat erwiesen.

0,1589 Grm. Substanz gaben 0,519 Grm. H_2O u. 0,2541 Grm. CO_2.
0,1989 Grm. Substanz gaben 20,5 Ccm. N bei 23° u. 743 Mm. Ba.
0,1291 Grm. Substanz gaben 0,3805 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_8N_2S_3$:	Gefunden:
H	3,33 %	3,75 %
C	45,00 „	45,02 „
N	11,66 „	11,64 „
S	40,00 „	40,43 „.

Die Benzoylverbindung, $C_9H_7N_2S_3.COC_6H_5$ bildet feine, weisse Nädelchen, die bei 100° schmelzen, die Acetylverbindung gelbliche, lange, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 158° liegt. Das Methylsulfid, $C_9H_7N_2S_3.CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in reinweissen Nadeln. Schmelzpunkt 115°—116°.

Paratolyldithiobiazolondisulfid, $C_9H_7N_2S_2.S.S.C_9H_5N_2S_2$, wurde aus dem Mercaptan durch Oxydation mit Eisenchlorid gewonnen; es wird aus seiner Lösung in Chloroform durch Alkohol in feinen, gelben Nädelchen gefällt, aus Benzol-Alkohol krystallisirt es in orangegelben, klaren Prismen, die sich bei längerem Liegen an der Luft schön rubinroth färbten. Schmelzp. 139°—140°.

0,1287 Grm. Substanz gaben 0,0385 Grm. H_2O und 0,2146 Grm. CO_2.
0,1351 Grm. Substanz gaben 0,3965 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4S_6$:	Gefunden:
H	2,94 %	3,31 %
C	45,19 „	45,45 „
S	40,17 „	40,26 „.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Kaliummercaptid das

p-tolyldithiobiazolonsulfonsaure Kalium,
$C_9H_7N_2S_2.SO_3K$.

Die Oxydation wird in der Weise bewerkstelligt, dass man die wässrige Lösung des Mercaptids langsam mit der berechneten Menge Permanganat (in 2procent. Lösung) versetzt; die Oxydation geht bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht vor sich. Aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung erhält

man beim Eindampfen das sulfonsaure Kalium in schönen, langen, farblosen Nadeln, die sich in Wasser, auch in Alkohol leicht lösen.

0,124 Grm. Salz lieferten 0,032 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_9H_7N_3S_2.SO_3K$:	Gefunden:
K	11,96%	11,58%.

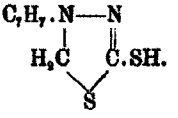
Das in Wasser etwas schwerer lösliche Baryumsalz, $(C_9H_7N_3S_2.SO_3)_2Ba$, bildet glänzende, weisse Blättchen oder lange Nadeln.

0,1183 Grm. Substanz gaben 0,0385 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_9H_7N_3S_2.SO_3)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	19,26%	19,13%.

Die Sulfonsäure, $C_9H_7N_3S_2.SO_3H$, konnte ebenfalls isolirt werden. Es wurde zu dem Zweck das sulfonsaure Kalium mit verdünnter Schwefelsäure bis auf einen geringen Rückstand eingedampft, dieser mit Aether extrahirt und das Lösungsmittel sofort abdestillirt; es hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Oel, das im Exsiccator über Schwefelsäure nach einiger Zeit zu Nadeln erstarrte. Die Substanz ist sehr hygroskopisch, sie zerfliesst an der Luft sofort, jedoch gelang es, sie aus Alkohol-Gasolin unter Anwendung einer Kältemischung in feinen, glänzenden Nadeln zu gewinnen. Uebergiesst man die Säure mit etwas Sodalösung, so geht sie unter lebhaftem Aufbrausen in Lösung, bei hinreichender Concentration schiesst dann das Natriumsalz der Sulfonsäure in weissen Nadeln an. Versuche, aus der Biazolonsulfonsäure die Sulfongruppe abzuspalten, führten nicht zu dem gewünschten Ziel.

Das Tolyldithiobiazolonthiol kann durch Reduction mit Natriumamalgam partiell entschwefelt werden; es resultirt dabei das später zu beschreibende p-Tolylthiobiazolinthiol:



Die Reduction verläuft jedoch wenig glatt.

Ueber die Produkte der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf das p-Tolyldithiobiazolondisulfid.

Tolyldithiobiazolonhydrosulfamin, $C_9H_7N_3S_2.S.NH_2$.

Das Disulfid wird von alkoholischem Ammoniak bei gelindem Erwärmen gelöst; aus der fast farblosen Flüssigkeit wird das Hydrosulfamin durch Verdünnen mit Wasser als voluminöser krystallinischer Niederschlag zur Abscheidung gebracht, während das nebenher entstandene Ammoniummercaptid beim Eindampfen der Flüssigkeit zurückbleibt. Das Amin löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Aether, Alkohol und Benzol und krystallisirt aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln in feinen, farblosen Nadeln, die bei 150° schmelzen und sich bei längerem Verweilen an der Luft gelblich färben. Unter dem Einfluss von Mineralsäuren zerfällt die Verbindung in alkoholischer Lösung momentan in Disulfid und Ammoniak, bezw. Ammoniumsalz.

0,1653 Grm. Subst. lieferten 0,0533 Grm. H_2O u. 0,2565 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_9H_9N_3S_3$:	Gefunden:
H	3,53 %	3,58 %
C	42,35 „	44,32 „.

p-Tolyldithiobiazolonäthylhydrosulfamin, $C_9H_7N_3S_2.S.NHC_2H_5$,

aus Disulfid und Aethylamin. Das in Alkohol fein suspendirte Disulfid wird beim Hinzufügen von Aethylamin (in 33procent. wässriger Lösung) fast ebenso leicht gelöst wie durch Ammoniak. Das wiederum mittelst Wasser abgeschiedene Aethylhydrosulfamin wurde aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt; es empfiehlt sich, bei den Hydrosulfaminen letzteres Lösungsmittel zu wählen, da beim Erwärmen mit Alkohol allzuleicht partieller Zerfall in Disulfid und Amin eintritt. Das vorliegende Amin stellt in reinem Zustande weisse, dünne Nadeln dar, die bei 118°—119° schmelzen.

0,1726 Grm. Subst. gaben 23,2 Ccm. N bei 20° und 745 Mm. B.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3S_3$:	Gefunden:
N	14,84 %	15,06 %.

Eine mittels Beckmann'schen Apparates nach der Siedemethode in Benzol ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichts ergab folgende Zahlen.

Berechnet:	Gefunden:
M = 288.	291 und 256.

p-Tolyldithiobiazolondimethylhydrosulfamin,

$$C_9H_7N_2S_2.S.N(CH_3)_2,$$

aus Disulfid und Dimethylamin wird ebenso wie die Aethylverbindung gewonnen und zerfällt wie diese bei Gegenwart von Mineralsäuren leicht in Disulfid und Amin. Feine, weisse Nadeln, die ähnliche Löslichkeit wie das Aethylderivat zeigen. Schmelzp. 85°.

0,125 Grm. Subst. ergaben 0,0525 Grm. H_2O u. 0,2142 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2S_3$:	Gefunden:
H	4,59 %	4,66 %
C	46,64 „	46,72 „.

Merkwürdiger Weise wollte es nicht gelingen, aus Diamylamin den entsprechenden Abkömmling des Hydrosulfamins darzustelllen, ich fand vielmehr, dass das Disulfid unter dem Einfluss dieser Base zum Sulfhydrat reducirt wird; als ausschliessliches Reactionsprodukt bekam ich das Diamylaminsalz des Mercaptans. Dieselbe Wirkung übt Diamylamin auch auf das Phenyldithiobiazolondisulfid aus.

p-Tolyldithiobiazolon-thio-paraaminobenzol,

$$C_9H_7N_2S_2.S.\langle\rangle NH_2,$$

aus Disulfid und Anilin. Beide Verbindungen wirken erst bei der Siedetemperatur des Alkohols auf einander ein. Das Aminophenylsulfid wird, um das im Ueberschuss angewandte Anilin in Lösung zu behalten, mit ganz verdünnter Essigsäure gefällt; der bräunliche, krystallinische Niederschlag wurde behufs Reinigung in alkoholischer Lösung mit etwas Thierkohle behandelt. Aus dieser Lösung schieden sich dann beim Erkalten glänzende, derbe Krystalle ab, die nur noch schwach gelbliche Färbung zeigten. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether. Schmelzp. 173°.

0,1525 Grm. Substanz gaben 17,6 Ccm. N bei 19° u. 745 Mm. B.
0,1324 Grm. Substanz gaben 0,2825 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3S_3$:	Gefunden:
N	12,68 %	12,98 %
S	29,00 „	29,29 „.

Die Gegenwart der Aminogruppe giebt sich einerseits in der basischen Natur, andrerseits in dem Verhalten gegen salpetrige Säure zu erkennen. Aus der alkoholischen Lösung der Base wird durch Salzsäure das Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}N_3S_3.HCl$, in weissen, glänzenden Nadeln abgeschieden.

0,1473 Grm. Substanz gaben 0,0593 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3S_3.HCl$:	Gefunden:
Cl	9,65 %	9,93 %.

Auf Zusatz von Platinchlorid fällt sofort das sehr schwer lösliche Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{13}N_3S_3.HCl)_2PtCl_4$, als orangefarbenes, mikrokrystallinisches Pulver.

0,123 Grm. Substanz gaben 0,0225 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{15}H_{13}N_3S_3.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	18,19 %	18,29 %.

Die Base wird durch salpetrige Säure diazotirt, wie der durch β-Naphtol hervorgerufene, intensiv rothe Niederschlag, Bildung eines Azofarbstoffs, bewies.

p-Tolyldithiobiazolon-thio-methylaminobenzol, $C_9H_7N_2S_2.S.C_6H_4NHCH_3$,

bildet sich aus Disulfid und Monomethylanilin unter denselben Bedingungen wie die vorige Verbindung und krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 184° schmelzen. Löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Essigäther.

0,156 Grm. Substanz gaben 0,0663 Grm. H_2O u. 0,3192 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3S_3$:	Gefunden:
H	4,43 %	4,71 %
C	55,65 „	55,76 „.

Dass in der Verbindung gemäss der oben verzeichneten Formel eine secundäre Base vorliegt, wurde durch die Möglichkeit, ein Nitrosamin zu gewinnen, ausser Zweifel gestellt. Das bei der Einwirkung von salpetriger Säure sich ergebende

Produkt giebt die Liebermann'sche Reaction und besitzt auch einen entsprechenden Stickstoffgehalt. Feine Nadeln, die unscharf gegen 127° schmelzen.

0,1172 Grm. Substanz lieferten 16 Ccm. N bei 21° u. 739 Mm. B.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4S_3O$:	Gefunden:
N	14,97%	15,09%.

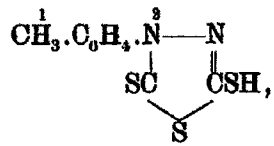
---

7. Ueber o-Tolyl-, α- und β-Naphtyldithiobiazolonthiol;

von

Heinrich Münker.[1])

Orthotolyldithiobiazolonthiol,



aus o-Tolylhydrazin und Schwefelkohlenstoff, entsteht unter denselben Bedingungen wie die Paraverbindung, jedoch ist es in diesem Falle nicht möglich, das Mercaptan in Form seines Kaliumsalzes zur Abscheidung zu bringen, da letzteres ausserordentlich leicht löslich ist. Es wurde deshalb das Sulfhydrat aus der Reactionsflüssigkeit nach dem Abdestilliren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und Verdünnen mit Wasser direct durch verdünnte Salzsäure gefällt; die sich als braunes Oel zu Boden setzende Masse erstarrte bald krystallinisch, erwies sich aber, nachdem sie auf Thon möglichst schnell von der anhaftenden Feuchtigkeit befreit worden war, bei Lösungsversuchen als zum grösseren Theil aus Disulfid bestehend. Es wurde dem Produkt nun das noch unveränderte Sulfhydrat mit Sodalösung entzogen, durch Salzsäure wieder ausgefällt und der auf diese Weise erhaltene weisse, krystallinische Niederschlag direct im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so gewonnene Substanz löste sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und zeigte auch die dem Mercaptan entsprechende Zusammensetzung.

[1]) Inaug.-Dissertation, Erlangen.

0,2027 Grm. Subst. ergaben 0,0668 Grm. H_2O u. 0,3834 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_9H_8N_2S_2$:	Gefunden:
H	3,33 %	3,65 %
C	45,00 „	44,84 „.

Der Methyläther, $C_9H_7N_2S_2.S.CH_3$, der spielend leicht bei der Einwirkung von Jodmethyl entsteht, bildet weisse Nadeln, die bei 98° schmelzen.

0,1865 Grm. Substanz gaben 18,2 Ccm. N bei 16° und 740 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2S_2$:	Gefunden:
N	11,02 %	11,07 %.

Das Disulfid krystallisirt aus Chloroform in schönen hellgelben Nadeln oder Blättchen; aus diesem konnte durch Einwirkung von Anilin analog wie bei der Paratolylverbindung das

o-Tolyldithiobiazolon-thio-aminobenzol,

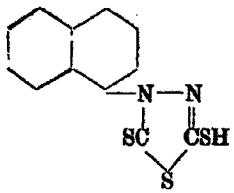
$$C_9H_7N_2S_2.\overset{1}{S}.C_6H_4.\overset{4}{N}H_2,$$

dargestellt werden. Weisse, bei 128° schmelzende Nädelchen, die mit Hülfe der Chlorhydrats rein erhalten wurden. Die Verbindung zeigt die Reaction eines primären Amins.

0,2784 Grm. Substanz gaben 29,8 Ccm. N bei 13° und 744 Mm. B.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
N	12,68 %	12,38 %.

α-Naphtyldithiobiazolonthiol,



Die Synthese desselben vollzieht sich bei 8—9stündigem Kochen des α-Naphtylhydrazins mit CS_2 und alkoholischem Kali. Das nach dem Entfernen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs auf Zusatz von Salzsäure niederfallende, weisse Reactionsprodukt färbt sich in kürzester Zeit gelb. Aus dem Rohprodukt wurde das Mercaptan durch Behandeln mit Sodalösung aufgenommen, aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder

in Freiheit gesetzt, in wenig Aether gelöst, und der ätherische Auszug in einer H_2S-Atmosphäre zur Verdunstung gebracht. Es krystallisirten dabei hellgelbe, harte Krystallwarzen aus, die sich vollkommen in Soda lösen und reines Mercaptan darstellen. Der Schmelzpunkt wurde bei 127° gefunden.

0,2855 Grm. Substanz gaben 0,0802 Grm. H_2O u. 0,5472 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2S_3$:	Gefunden:
H	2,90 %	3,12 %
C	52,17 „	52,25 „.

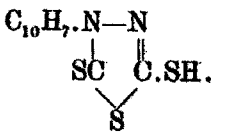
Der Benzoylester, $C_{12}H_7N_2S_2.S.COC_6H_5$, fällt in weissen Flocken aus; aus Alkohol umkrystallisirt bildet er gelbliche, feine Nadeln. Schmelzp. 146°.

Das Disulfid, $(C_{12}H_7N_2S_2.S.)_2$, scheidet sich aus Chloroform-Alkohol in schönen hellgelben Blättchen ab, die bei 228° schmelzen.

0,2066 Grm. Substanz gaben 0,0566 Grm. H_2O u. 0,3947 Grm. CO_2.
0,1867 Grm. Substanz gaben 16,6 Ccm. N bei 16° u. 735 Mm. B.

	Berechnet für $C_{24}H_{14}N_4S_6$:	Gefunden:
H	2,54 %	3,00 %
C	52,36 „	52,10 „
N	10,18 „	10,02 „.

β-Naphtyldithiobiazolonthiol,



Dieses Derivat kann aus der Reactionsflüssigkeit wieder in Form des Kaliumsalzes isolirt werden; letzteres fällt in glänzenden, gelblichen Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein weiss und vollkommen rein gewonnen werden. Das Thiol bildet, aus Benzol krystallisirt, farblose Nadeln, die bei 160° schmelzen.

0,1505 Grm. Substanz gaben 0,0445 Grm. H_2O u. 0,289 Grm. CO_2.
0,2151 Grm. Substanz gaben 19,8 Ccm. N bei 22° und 748 Mm. B.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2S_3$:	Gefunden:
H	2,89 %	3,25 %
C	52,17 „	52,35 „
N	10,14 „	10,25 „.

Das vorliegende Mercaptan ist ferner durch ein schön krystallisirendes Baryumsalz charakterisirt, glänzende, gelbliche Blättchen.

0,1868 Grm. Substanz gaben 0,0622 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{12}H_7N_2S_2.S)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	19,94 %	19,57 %.

Der **Methyläther**, $C_{12}H_7N_2S_2.S.CH_3$, zeigt besonders gutes Krystallisationsvermögen, er bildet weisse Nadeln (aus Alkohol), die bei 112° schmelzen.

0,2268 Grm. Substanz gaben 19,4 Ccm. N bei 20° und 743 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2S_3$:	Gefunden:
N	9,65 %	9,56 %.

Das **Disulfid** bildet gelbe Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 188° liegt.

0,1952 Grm. Substanz gaben 0,0529 Grm. H_2O u. 0,3738 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{24}H_{14}N_4S_6$:	Gefunden:
H	2,54 %	2,97 %
C	52,36 „	52,22 „.

Bei der Oxydation mit Permanganat wird das Kaliummercaptid in das Kaliumsalz der

Naphtyldithiobiazolonsulfonsäure, $C_{12}H_7N_2S_2.SO_3H$,

übergeführt. Dasselbe krystallisirt in fleischfarbenen, glänzenden Nadeln, die Krystallwasser enthalten und über H_2SO_4 verwittern. Die Sulfonsäure, die auch als solche isolirt werden konnte (bräunliche Blättchen), ist durch die gut krystallisirenden Salze des Baryums und Bleis (beide in glänzenden Blättchen) ausgezeichnet.

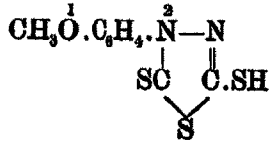
0,1714 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Trocknen im Toluolbad 0,0111 Grm. an Gewicht.

Berechnet für $C_{12}H_7N_2S_2.SO_3K + 1\frac{1}{2}\ H_2O$: 6,94 %.
Gefunden: 6,47 % H_2O.

0,2021 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0477 Grm. K_2SO_4.

Berechnet: 10,77 %. Gefunden: 10,57 % K.

Um zu prüfen, ob die beim o-Tolyl- und α-Naphtyldithiobiazolonthiol in erhöhtem Maasse vorhandene Empfindlichkeit gegen Sauerstoff vielleicht bei allen Derivaten mit orthosubstituirtem Phenyl zum Ausdruck komme, wurde von Herrn Friedr. Best noch das o-Anisyldithiobiazolonthiol,



dargestellt; dasselbe liess sich jedoch ohne Schwierigkeit aus o-Anisylhydrazin gewinnen. Es krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in gut ausgebildeten, durchscheinenden, gelblichen Prismen, die bei 119°—120° schmelzen.

0,2519 Grm. Substanz gaben 26,4 Ccm. N bei 19° u. 722 Mm. B.

	Berechnet für $C_9H_8N_2OS_2$:	Gefunden:
N	10,93 %	11,35 %.

Das Disulfid bildet gelbe Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 174°—175° liegt.

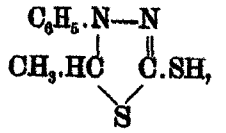
0,1385 Grm. Substanz gaben 0,0415 Grm. H_2O u. 0,2168 Grm. CO_2.
0,185 Grm. Substanz gaben 18,2 Ccm. N bei 14° u. 723 Mm. B.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O_2S_6$:	Gefunden:
H	2,74 %	3,32 %
C	42,37 „	42,70 „
N	10,98 „	10,99 „.

---

8. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylmethylthiobiazolindisulfid.

Das Phenylmethylthiobiazolinthiol,



wurde nach früheren Angaben[1]) aus Phenyldithio-carbazinsäure und Acetaldehyd bereitet und daraus durch Oxydation mit Eisenchlorid das obengenannte Disulfid gewonnen. Das in Alkohol fast unlösliche Disulfid wird durch alkoholisches Ammoniak in Lösung gebracht, jedoch erst beim Erwärmen auf 50° bis 60°. Beim Erkalten scheidet die Lösung zunächst gelbliche Nadeln aus, die sich als reiner Schwefel erwiesen. Aus dem reichlich mit Wasser versetzten Filtrat krystallisirten

[1]) Ber. 28, 2641.

über Nacht derbe Nadeln von schmutzig-bordeauxrother Farbe. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, der das Produkt am leichtesten aufnimmt, blieb der färbende Bestandtheil in der Lösung, während schöne, glasglänzende, derbe Nadeln oder Prismen zur Abscheidung kamen. Der Körper schmilzt bei 201° und ist identisch mit 1-Phenylthiosemicarbazid, $C_6H_5NH.NH.CSNH_2$, seine Entstehung wird durch die in der Einleitung gegebene Formelgleichung erklärt. — Die wässrig-alkoholische Reactionsflüssigkeit enthält schliesslich noch das Phenylmethylbiazolinthiol als Ammoniummercaptid.

Mit Anilin reagirt das Biazolindisulfid ebenfalls erst bei Wärmezufuhr; die fein pulverisirte Substanz wird in Alkohol suspendirt, und die Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschuss an Anilin gekocht bis Lösung erfolgt, wozu längere Zeit erforderlich ist. Bei hinlänglicher Concentration scheidet sich nach dem Erkalten neben etwas Schwefel eine reichliche Menge fast farbloser Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 176° unter schwachem Blasenwerfen schmolzen und sich identisch erwiesen mit Diphenylthiosemicarbazid, $C_6H_5NH.NH.CS.NHC_6H_5$. Das Filtrat erfuhr durch Wasser eine milchige Trübung; beim Stehen über Nacht hatten sich die Gefässwandungen mit einer gelblichen Krystallschicht bedeckt, die sich als ein Gemenge von Thiobiazolinthiol und wenig Disulfid erwies, welch letzteres ohne Zweifel durch partielle Oxydation des Thiols zurückgebildet worden ist. Um das Ausfallen des unveränderten Anilins zu verhindern, war die Reactionsflüssigkeit vor dem Verdünnen mit Wasser mit Essigsäure angesäuert worden. — Nach den Reactionsprodukten zu schliessen, spielt sich der Process in der Eingangs erläuterten Weise ab.

---

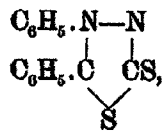
9. Phenyl-dithio-carbazinsäure und Benzoylchlorid.

Während die Dithiocarbazinsäure sich in normaler Weise und zwar spielend leicht mit Halogenalkylen in die betreffenden Ester[1]) umwandelt, nimmt die Einwirkung des Benzoylchlorids

[1]) Bei dieser Gelegenheit seien zwei Ester angeführt, die Herr J. Becker gelegentlich aus phenyldithiocarbazinsaurem Kali dargestellt hat. Der

einen andern Verlauf; die zunächst erwarteten Acylderivate spalten im Entstehungsmomente Wasser ab und gehen in Isodithiobiazolone über. Um das

Diphenylisodithiobiazolon,



nach dieser Synthese zu bereiten, wird die wässrige Lösung des phenyldithiocarbazinsauren Kaliums mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid längere Zeit kräftig durchgeschüttelt; die dabei zunächst ausgeschiedene gelbliche, zähflüssige Masse ballt sich späterhin zu rothgelben, festen Klumpen zusammen. Das Reactionsprodukt besteht aus zwei verschiedenen Verbindungen, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol trennen lassen; durch warmen Alkohol wird der Masse ein farbloser Körper entzogen, während ein orangefarbenes Produkt zurückbleibt, das von Alkohol nur spärlich gelöst wird. Der alkoholische Auszug enthält eine in glänzenden, weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich durch Schmelzp., 177°—178°, und Analyse als identisch erwies mit

Dibenzoylphenylhydrazin, $C_6H_5.N(CO.C_6H_5)—NH.COC_6H_5$.

0,1575 Grm. Substanz gaben 12,5 Ccm. N bei 18° und 737 Mm. B.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
N	8,83%	8,88%.

Aethylester, $C_6H_5.NH.NHCSSC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, wasserhellen Prismen, die bei 127° schmelzen.

0,1949 Grm. Substanz gaben 23,9 Ccm. N bei 22° und 746 Mm. B.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
N	13,20%	13,66%.

Der **Benzylester**, $C_6H_5.N_2H_2.CS_2.CH_2.C_6H_5$, bildet sich in kürzester Zeit aus dithiocarbazinsaurem Kali und Benzylchlorid, ohne dass Erwärmen erforderlich wäre; er fällt aus der alkoholischen Reactionsflüssigkeit gleich in Nadeln aus. Aus Benzol krystallisirt die Verbindung in prächtigen, wasserhellen Prismen. Schmelzp. 164°.

Die **Dithiocarbazinsäureester** haben alle die Eigenschaft, sich bei längerem Liegen unter Dunkelfärbung mehr oder weniger zu zersetzen.

Die Bildung dieses Dibenzoylhydrazins zeigt also, dass bei der Reaction nebenher ein partieller Zerfall der Dithiocarbazinsäure in Phenylhydrazin und CS_2 stattfindet.

Der orangefarbene Theil wird leicht von Chloroform aufgenommen und darauf durch Alkohol in glänzenden Blättchen oder derben Kryställchen gefällt, die bei 223°—224° zu einem gelbrothen Oel schmelzen. Der Körper ist identisch mit dem durch Spaltung des Diphenylthiobiazolindisulfids entstehenden Diphenylisodithiobiazolon.[1])

Dieser Biazolabkömmling giebt mit Jodalkyl Additionsprodukte, die insofern von Interesse sind, als das Halogen in denselben leicht austauschbar ist; mit dem Studium dieser Verbindungen ist Herr Heinr. Kamphausen zur Zeit beschäftigt.

---

10. Ueber Biazoline aus Paratolyldithiocarbazinsäure und deren Ester.[2])

Bei der Bereitung des paratolyldithiocarbazinsauren Kaliums, $C_7H_7NH.NHCSSK$, hat man darauf Rücksicht zu nehmen, dass dieses Salz viel leichter in Alkohol löslich ist als das Phenylderivat. 20 Grm. p-Tolylhydrazin wurden in 50 Ccm. absoluten Alkohol gelöst, 25 Grm. CS_2 hinzugegeben und die nach kurzer Zeit zu einem weissen Krystallbrei erstarrende Flüssigkeit mit einer Lösung von 10 Grm. Aetzkali in möglichst wenig Alkohol (ca. 40 Ccm.) versetzt; unter schwachem Erwärmen färbt sich die Masse gelb und löst sich dann innerhalb weniger Augenblicke zu einer dunklen, grünlichen Flüssigkeit, die bei starkem Abkühlen zu einem weissen Krystallkuchen gesteht. Das Salz ist, nachdem es beim Absaugen noch mit etwas Alkohol-Aether gewaschen, vollkommen rein; es besteht aus glänzenden Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in absolutem Alkohol lösen.

0,2533 Grm. Substanz gaben 0,092 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_8H_9N_2S_2K$:	Gefunden:
K	16,52 %	16,40 %.

[1]) Ber. 28, 2645.

[2]) Bei diesen Versuchen bin ich z. Th. von Hrn. E. Lingenbrink in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Das Kaliumsalz setzt sich in alkoholischer Lösung mit Halogenalkylen bereits bei gewöhnlicher Temperatur zu den schön krystallisirenden Estern der Säure um; so wurden erhalten der leicht lösliche

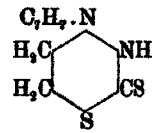
Methylester, $C_7H_7NH.NHCSSCH_3$, mit Jodmethyl (glasglänzende, farblose Nadeln, Schmelzp. 149°), der

Aethylester mit Jod- oder Bromäthyl (aus Alkohol in schön ausgebildeten, wasserhellen Säulen, die sich nach einiger Zeit bräunlich färben, Schmelzp. 128°) und der

Benzylester mit Benzylchlorid. (Farblose Nadeln, die schwer in Alkohol, leicht in Aether und Benzol sich lösen. Schmelzp. 146°.)

Mit Aethylenbromid entsteht, wie in der Phenylreihe[1]), nicht Aethylenester, sondern eine ringförmige Verbindung, das

Paratolylpentahydro-1-2-4-diazthin,



Dasselbe krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in zu Büscheln vereinigten, spiessförmigen Krystallen, die bei 124° schmelzen und von den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, ziemlich leicht aufgenommen werden. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zugabe von Eisenchlorid dunkelblau, durch Wasser wird daraus eine schwarze, amorphe Masse niedergeschlagen; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Alkali.

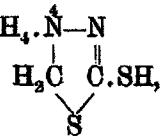
0,206 Grm. Substanz gaben 0,1009 Grm. H_2O u. 0,4067 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
H	5,35 %	5,45 %
C	53,56 „	53,80 „.

Mit Formaldehyd vereinigt sich das tolyldithiocarbazinsaure Kalium zum

[1]) Bezüglich der Darstellung des Phenyldiazthins (Ber. 27, 2516) sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass zur Bildung der Diazthine Wärmezufuhr nicht erforderlich ist. Man erhält diese Verbindung gleich schön krystallisirt, wenn man die verdünnt-alkoholische Lösung der Componenten 10—12 Stunden lang stehen lässt.

Paratolylthiobiazolinthiol,



bezw. dessen Kaliumsalz. Man fügt zur wässrigen Lösung des carbazinsauren Kaliums Formaldehyd (40 procent. Lösung) in geringem Ueberschuss, erwärmt schwach — auf 30°—40° — und prüft mit Eisenchlorid, ob alle Carbazinsäure umgesetzt; man giebt so lange Aldehyd hinzu, bis eine — mit Salzsäure angesäuerte und behufs Lösung des Niederschlags mit Alkohol versetzte — Probe mit Eisenchlorid sofort die reine Orangefärbung des Disulfids giebt. Hat man diesen Punkt erreicht, so wird das Reactionsprodukt durch Salzsäure ausgefällt; es entsteht eine milchige Trübung, und bei kräftigem Durchschütteln setzt sich eine grünliche, zähflüssige Masse an den Kolbenwandungen fest, die sofort mit wenig heissem Benzol aufgenommen wird. Aus der mit etwas Chlorcalcium getrockneten Benzollösung krystallisirt nach dem Erkalten das Mercaptobiazolin in schönen, weissen Blättchen, die zunächst bei 80° schmelzen; nachdem die Substanz über Nacht in Exsiccator gelegen, wurde der Schmelzpunkt bei 103°—105° gefunden, jedoch ohne dass eine merkliche Umwandlung in Disulfid stattgefunden hätte. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroïn. Das Mercaptan wird ferner von Aetzalkalien wie von Soda unter Salzbildung gelöst, beim Erwärmen der alkalischen Lösung erfolgt Zerfall des Moleküls in Aldehyd und Carbazinsäure.

0,3039 Grm. Substanz lieferten 35,9 Ccm. N bei 20° u. 739 Mm. B.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2S_2$:	Gefunden:
N	13,33 %	13,27 %.

Wie bereits oben erwähnt, wird durch Oxydation mit Eisenchlorid das Disulfid als orangefarbiger Niederschlag gefällt. Aus Chloroform-Alkohol erhält man dieses in orangerothen Nadeln; dieselben schmelzen bei 102° zu einem rothen, fast momentan gelb werdenden Oel. Dieser Farbenumschlag beruht auf der Spaltung des Disulfids in Sulfhydrat und das gleich zu beschreibende Isodithiobiazolon.

Der Uebergang des Disulfids in das

Paratolylisodithiobiazolon,

findet in Chloroform bereits bei gewöhnlicher Temperatur und in kürzester Zeit beim Erwärmen statt, worauf man beim Umkrystallisiren des Disulfids Rücksicht nehmen muss. Letzteres wird dabei nur rein erhalten, wenn man die Substanz in kaltem Chloroform löst und sofort mit Alkohol ausfällt. Der Uebergang in das Isoderivat ist leicht erkenntlich daran, dass die rote Farbe der Lösung in Gelb umschlägt; bei entsprechender Concentration scheidet sich dann der neue Körper in zu Büscheln vereinigten, gelben Nadeln ab, durch Aether wird er vollständig gefällt, während in der Lösung das Biazolinthiol sich vorfindet. Das Tolylisodithiobiazolon wird von den gebräuchlichen Solventien nur spärlich aufgenommen; es schmilzt bei 198°. Mit Jodmethyl bildet sich ein Additionsprodukt; man erhält dasselbe in der Weise, dass man die Isoverbindung in Methylalkohol fein suspendirt, Jodmethyl hinzufügt und so lange am Rückflusskühler kocht, bis alles in Lösung gegangen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit dann zu einer strahlig krystallinischen Masse, dem Jodmethylat; dasselbe wird aus Chloroform, in dem es sich allein in grösserer Menge löst, in langen, gelben Nadeln gewonnen. Das Halogen wird sowohl durch Alkali wie Alkalicarbonat herausgenommen; die resultirende Base bildet ein gelbbraunes, bald verschmierendes Oel, auf dessen Untersuchung seiner unerquicklichen Eigenschaften wegen verzichtet werden musste.

0,2345 Grm. Substanz gaben 0,1566 AgJ.

	Berechnet für $C_9H_8N_2S_2.CH_3J$:	Gefunden:
J	36,28 %	36,08 %.

Ebenso leicht wie mit Formaldehyd geht die Condensation der Tolyldithiocarbazinsäure mit Acetaldehyd von statten, sie vollzieht sich innerhalb weniger Minuten. Das

Paratolylmethylthiobiazolinthiol,

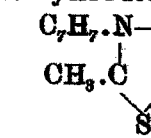
wird durch Salzsäure ebenfalls als dickflüssiges, zähes Oel abgeschieden; es krystallisirt aus Benzol in schönen, farblosen, wasserklaren Prismen, die ähnliche Löslichkeit wie das Biazolinthiol aus Formaldehyd zeigen. Schmelzp. 143°.

0,2686 Grm. Substanz gaben 30 Ccm. N bei 20° u. 748 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
N	12,5 %	12,8 %.

Löst man das Thiol in wenig verdünnter Natronlauge, fügt alsdann concentrirte Lauge hinzu, so scheidet sich das Natriumsalz in silberglänzenden Blättchen ab. Das Disulfid wird aus der salzsauren alkoholischen Lösung des Mercaptans durch Eisenchlorid als orangegelbes Krystallpulver gefällt; es zeigt sich viel beständiger, als das nicht methylirte Derivat: die Chloroformlösung, aus der durch Alkohol prächtig glänzende, orangegelbe Blättchen vom Schmelzp. 123° ausgeschieden werden, erleidet auch bei längerem Stehen keine Veränderung, erst beim Erhitzen im Rohr auf 100° geht die Spaltung in Biazolinthiol und

Tolylmethylisodithiobiazolon,



vor sich. Der grünliche Rohrinhalt liefert auf Zusatz von Aether dieses Derivat als schwach grünlichgelb gefärbtes Krystallmehl, welches durch Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol in silberglänzende, graue Blättchen übergeführt wurde. Schmelzp. 216°.

0,1684 Grm. Substanz gaben 18,2 Ccm. N bei 17° und 752 Mm. B.

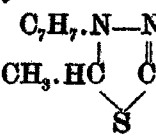
	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2S_2$:	Gefunden:
N	12,61 %	12,81 %.

Kocht man das Disufid in alkoholischer Suspension mit der doppelten molekularen Menge Anilin, so geht es nach

Verlauf von 2—3 Stunden in Lösung. Aus der schmutzig braunen Flüssigkeit erhält man auf vorsichtigen Zusatz von Wasser neben Schwefel ein krystallinisches Produkt, das nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt wurde; es resultirten auf diese Weise glänzende, weisse Nadeln, die mit 1-Paratolyl-4-phenylthiosemicarbazid, $C_7H_7.NH.NH.CS.NHC_6H_5$, identificirt werden konnten; es hat das Anilin also hier denselben Spaltungsprocess eingeleitet wie beim Phenylmethylthiobiazolindisulfid.

Gleich der Tolyldithiocarbazinsäure treten auch deren Ester mit Aldehyden leicht zu Biazolinderivaten zusammen; so liefert der Methylester mit Acetaldehyd das

Tolylmethylthiobiazolin-thio-methan,



Die Condensation erfolgt bei gelindem Erwärmen in alkoholischer Lösung. Das Sulfid fällt mit Wasser zunächst ölig aus; es kann jedoch krystallinisch in der Weise erhalten werden, dass man die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, dann Aether hinzufügt, bis die Lösung sich wieder klärt und letztere nun zur langsamen Verdunstung im Eisschrank stehen lässt; dabei krystallisiren farblose, glänzende Nadeln oder schmale Blättchen aus, die bereits bei 50° schmelzen. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien.

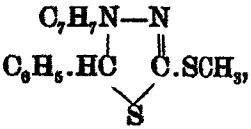
0,1761 Grm. Substanz gaben 18,7 Ccm. N bei 18° und 734 Mm. B.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2S_2$:	Gefunden:
N	11,80%	11,83%.

Die entsprechenden Aethyl- und Benzylsulfide wurden als röthliche bezw. braune Oele erhalten.

Die Condensation der Tolyldithiocarbazinsäureester mit Benzaldehyd geht weniger leicht von statten wie mit Acetaldehyd; sie lässt sich erreichen dadurch, dass man die Componenten direct mit einander bei Wasserbadtemperatur $^1/_2$—1 Stunde lang erhitzt. Die öligen Reactionsprodukte werden ohne Mühe mit Hülfe von Alkohol in krystallisirter Form gewonnen. Das leicht lösliche

Tolylphenylthiobiazolin-thio-methan,



bildet derbe, glasglänzende, weisse Nadeln, die bei 99° schmelzen.

0,2508 Grm. Substanz lieferten 22 Ccm. N bei 18° und 726 Mm. B.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S_2$:	Gefunden:
N	9,33 %	9,66 %.

Das aus Tolyldithiocarbazinsäureäthylester und Benzaldehyd entstehende Aethylsulfid zeigt ähnlichen Krystallhabitus (Schmelzp. 89°); die entsprechende Benzylverbindung ist weit schwerer löslich in Alkohol wie die beiden oben genannten, sie scheidet sich daraus in haarfeinen, verfilzten Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 105° liegt.

---

11. Ueber o-Anisyl-, α- und β-Naphtyldithiocarbazinsäure und Derivate derselben;

von

Friedr. Best.

Orthoanisyldithiocarbazinsaures Kalium,

Da dieses Salz gleich der Paratolylverbindung in Alkohol sehr leicht löslich ist, so muss bei der Darstellung möglichst wenig Lösungsmittel angewandt werden; man nimmt auf 10 Grm. o-Anisylhydrazin 20 Ccm. Alkohol, 5 Grm. Schwefelkohlenstoff und giebt das erforderliche Aetzkali ($2^1/_2$ Grm.), gelöst in höchstens 20 Ccm. Alkohol, hinzu. Das Kalisalz kommt bei starker Kühlung in weissen, mikroskopischen Blättchen zur Abscheidung. — Bei der Einwirkung von Aethylenbromid entsteht das

o-Anisylpentahydro-1,3,5-Diazthin,

Man lässt die verdünnt-alkoholische Lösung des Kaliumsalzes mit der molekularen Menge des Bromids über Nacht stehen. Bei entsprechender Concentration der Flüssigkeit hat sich dann der grösste Theil des Reactionsproduktes bereits krystallinisch ausgeschieden; um die Abscheidung zu vervollständigen und zugleich ausgeschiedenes Bromkalium in Lösung zu bringen, setzt man Wasser zu und krystallisirt dann das Reactionsprodukt aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so lange, radial angeordnete Spiesse, die sich, gleich der Lösung, an der Luft grünlich färben. Aus Ligroïn kommt der Körper in derben, weissen Nadeln; mit Ausnahme des letztgenannten Lösungsmittels wird er von allen sehr leicht aufgenommen. Schmelzp. 85°—86°.

0,2005 Grm. Substanz gaben 0,0848 Grm. H_2O u. 0,373 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2O$:	Gefunden:
H	5,00 %	4,69 %
C	50,00 „	50,74 „.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert das Diazthin eine Acetylverbindung, $C_{10}H_{11}N_2S_2O.COCH_3$, die aus Benzol in derben, weissen Krystallen gewonnen wird. Schmelzp. 150°.

0,257 Grm. Substanz lieferten 22,2 Ccm. N bei 15° u. 737 Mm. B.

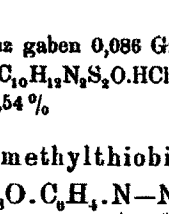
	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2S_2O_2$:	Gefunden:
N	9,98 %	9,97 %.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{12}N_2S_2O.HCl$, fällt in weissen Nädelchen aus, wenn man die warme alkoholische Lösung mit alkoholischer Salzsäure ansäuert; die grünliche Flüssigkeit färbt sich beim Zusatz der Säure hellgelb. Das Salz schmilzt bei 163°—164°.

0,1619 Grm. Substanz gaben 0,086 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2O.HCl$:	Gefunden:
Cl	12,54 %	13,01 %.

Das o-Anisylmethylthiobiazolinthiol,



aus anisyldithiocarbazinsaurem Kalium und Acetaldehyd wird nach demselben Verfahren wie die Tolylverbindung dargestellt; es

krystallisirt aus Benzol in schönen, grossen, gelblichen Prismen, die bei 149° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

0,1585 Grm. Substanz gaben 17,1 Ccm. N bei 20° und 744 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2O$:	Gefunden:
N	11,66%	12,08%.

α-Naphtyldithiocarbazinsaures Kali,
$C_{10}H_7.NH.NHCSSK$,

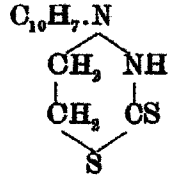
aus naphtyldithiocarbazinsaurem Naphtylhydrazin und alkoholischem Kali. Weisse Blättchen, die sich an der Luft bald gelb färben und sich nach einiger Zeit zersetzen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmelzp. 118°. Der Methylester bildet weisse Nadeln mit einem eigenthümlichen Geruch, der etwas an frische Pilze erinnert; sie färben sich nach einiger Zeit an der Luft blaugrau und schmelzen bei 160° unter Zersetzung.

0,176 Grm. Substanz gaben 17,6 Ccm. N bei 17° und 731 Mm. B.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
N	11,27%	11,13%.

Der Aethylester ist dem vorigen sehr ähnlich (Schmelzp. 124°), während der Benzylester den Geruch nicht besitzt, sich auch beim Liegen nur wenig verändert; er krystallisirt aus Alkohol ebenfalls in weissen Nadeln. Schmelzp. 127°. Das Kaliumsalz vereinigt sich in normaler Weise mit Aethylenbromid zum

α-Naphtyldiazthin,



Derbe, gelbliche Krystalle (aus Benzol), die bei 148° schmelzen und von Alkohol wie Benzol nur in der Wärme in grösserer Menge aufgenommen werden. Solange das Produkt noch nicht rein ist, färbt es sich beim Liegen bald grün.

0,1897 Grm. Substanz gaben 18,3 Ccm. N bei 17° und 744 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
N	10,76%	10,98%.

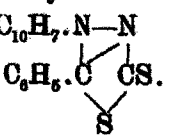
Das Chlorhydrat fällt aus der mit alkoholischer Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Diazthins in glänzenden, gelblichen Nädelchen, die den Schmelzp. 182°—183° zeigen. Das Salz wird durch Wasser zerlegt.

0,124 Grm. Substanz gaben 0,0615 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$.HCl:	Gefunden:
Cl	11,82 %	12,26 %.

Durch Benzoylchlorid wird das α-naphtyldithiocarbazinsaure Kali übergeführt in

α-Naphtylphenyldithioisobiazolin,



Das Salz wird in Wasser gelöst und mit einem geringen Ueberschuss des Chlorids ca. 1/4 Stunde lang kräftig durchgeschüttelt; der zunächst flockig gefällte, gelbliche Niederschlag ballt sich schliesslich zu kugeligen Aggregaten zusammen, die am besten gereinigt werden, indem man sie in Chloroform löst und durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol wieder zur Abscheidung bringt. Man erhält auf diese Weise goldgelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln. Der Körper wird nur von Chloroform in grösserer Menge gelöst, er schmilzt bei 207°.

Eine im Exsiccator getrocknete Probe lieferte bei der Analyse nicht die erwarteten Zahlen; die qualitative Prüfung zeigte denn auch wider Erwarten, dass die Substanz Chlor enthielt, das jedoch beim Trocknen im Toluolbad abgegeben wurde, also zweifellos auf die Anwesenheit von Krystallchloroform zurückzuführen ist. Die längere Zeit bei 100° getrocknete Substanz gab dann auf das Isodithiobiazolon stimmende Zahlen.

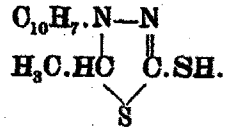
0,199 Grm. Substanz gaben 0,0734 Grm. H_2O u. 0,4881 Grm. CO_2.
0,160 Grm. Substanz gaben 12,6 Ccm. N. bei 15,5° u. 739 Mm. B.
0,180 Grm. Substanz gaben 0,2615 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
H	3,75 %	4,09 %
C	67,50 „	66,89 „
N	8,75 „	8,91 „
S	20,00 „	20,03 „.

Durch Aetzalkali wird die vorstehende Verbindung in Naphtyldithiocarbazinsäure und Benzoësäure gespalten; beide wurden in der Reactionsflüssigkeit nachgewiesen, erstere durch Eisenchlorid, letztere durch Sublimation bezw. Geruch.

Trotz mehrfacher Versuche gelang es mir nicht, aus dem α-naphtyldithiocarbazinsauren Kali und Formaldehyd das nach den bisherigen Erfahrungen zu erwartende Biazolinthiol in reinem Zustande zu gewinnen, dagegen wohl das analoge Condensationsprodukt mit Acetaldehyd, das

α-Naphtylmethylthiobiazolinthiol,



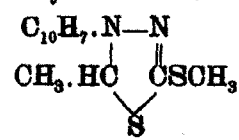
Das als halbfeste, weisse Masse ausfallende Condensationsprodukt wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet und bis zur Trübung mit Gasolin versetzt; es krystallisiren dann durchsichtige, gelbliche Nadeln aus, die an der Luft verwittern. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Gasolin. Schmelzp. 164°.

0,2128 Grm. Substanz gaben 0,0937 Grm. H_2O u. 0,4705 Grm. CO_2.
0,1900 Grm. Substanz gaben 18 Ccm. N bei 17° und 734 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
H	4,61 %	4,40 %
C	60,00 „	60,31 „
N	10,76 „	10,55 „.

Löst man das Mercaptobiazolin in verdünnter Natronlauge, fügt dann concentrirte Lauge dazu, so scheidet sich das Natriummercaptid in weissen, seideglänzenden Blättchen ab. Das Disulfid fällt auf Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung des Mercaptans in gelben Flocken aus; beim Versuch, es umzukrystallisiren, wurde es immer als gelbes Oel zurückgewonnen. Das

α-Naphtylmethylthiobiazolinthiomethan,



kann man sowohl aus vorstehendem Biazolinthiol mit Jodmethyl, als auch durch Condensation des Methylesters der Carbazinsäure mit Acetaldehyd erhalten; beide Processe verlaufen gleich glatt bei gewöhnlicher Temperatur. Das Reactionsprodukt wurde aus Ligroïn umkrystallisirt und so in glasglänzenden, durchsichtigen, gut ausgebildeten Nadeln oder Säulchen gewonnen, die von Alkohol, Aether und Benzol leicht, schwer von Ligroïn aufgenommen werden. Schmelzp. 108°.

Während der α-Naphtyldithiocarbazinsäuremethylester sich mit Acetaldehyd, wie oben erwähnt, bereits bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt, vermag Benzaldehyd selbst bei 100° noch keine Condensation zu bewirken; erst bei 120° ist die Abspaltung von Wasser zu beobachten. Das ölige Reactionsprodukt wurde in Chloroform aufgenommen, daraus durch Alkohol aber flockig amorph gefällt. Auch unter Zuhülfenahme anderer Solventien konnte ich ebenso wenig ein krystallisirtes Produkt gewinnen.

β-Naphtyldithiocarbazinsaures Kalium, $C_{10}H_7.NH.NH.CSSK$.

10 Grm. β-Naphtylhydrazin werden in 20 Ccm. absolutem Alkohol suspendirt, dazu 10 Grm. CS_2 und 5 Grm. in Alkohol gelöstes Aetzkali gegeben und durchgeschüttelt, bis Alles in Lösung gegangen; damit Lösung erfolge, darf die Reactionstemperatur zunächst nicht durch Abkühlen vermindert werden. Schliesslich wird das Kalisalz mit Hülfe einer Kältemischung zur Krystallisation gebracht, die man durch Zusatz von etwas Aether beschleunigen kann. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in absol. Alkohol, aus dem es in glänzenden Nädelchen, die bei 112° schmelzen, zurückgewonnen wird.

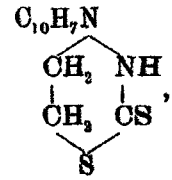
Der Methylester, aus dem Kaliumsalz und Jodmethyl, krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, die gleich der α-Verbindung bei längerem Liegen eine dunkle Färbung annehmen und auch den eigenthümlichen Geruch besitzen. Schmelzp. 143°—144°.

Der Aethylester unterscheidet sich von dem vorigen kaum, auch der Schmelzpunkt liegt nur um 1° niedriger. Die

Benzylverbindung hält sich an der Luft längere Zeit weiss. Schmelzp. 171°.

Das

β-Naphtyldiazthin,

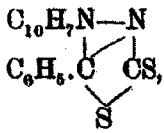


aus obigem Kalisalz und Aethylenbromid zeigte sich so empfindlich gegen den Luftsauerstoff, dass es nicht möglich war, ein annähernd farbloses Produkt zu bekommen. Die Lösungen färben sich sofort blaugrün, die zur Abscheidung kommenden Krystalle sind stets mehr oder weniger bläulich bis schwarz gefärbt. Das Chlorhydrat konnte hingegen aus alkoholischer Lösung in hellgelben Nädelchen gewonnen werden, die sich auch bei der Analyse als rein erwiesen. Schmelzp. 200°—201°.

0,114 Grm. Substanz gaben 0,0526 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2S_2.HCl$:	Gefunden:
Cl	11,82 %	11,48 %.

β-Naphtylphenylisodithiobiazolon,



aus dem Kaliumsalz mit Benzoylchlorid wie die α-Verbindung gewonnen. Aus Chloroform-Alkohol in gelben, radial zusammenstehenden Nädelchen, die bei 212°—213° schmelzen. Der Körper verhält sich im Uebrigen sehr ähnlich der α-Verbindung.

0,2285 Grm. Subst. lieferten 17,8 Ccm. N bei 16° und 724 Mm. B.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
N	8,75 %	8,62 %.

Die Gewinnung der Biazolinthiole aus dem β-naphtyldithiocarbazinsauren Kalium und Formaldehyd bez. Acetaldehyd erfolgte in bekannter Weise und bot keine Schwierigkeiten.

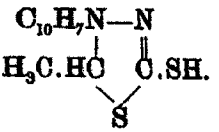
β-Naphtylthiobiazolinthiol,

Aus Aether-Gasolin in runden Krystalldrusen, aus Benzol in gelblichen Prismen. Schmelzp. 115°.

0,161 Grm. Substanz lieferten 16,3 Ccm. N bei 17° u. 731 Mm. B.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2S_2$:	Gefunden:
N	11,38 %	11,27 %.

β-Naphtylmethylthiobiazolinthiol,



Aus der mit Acetaldehyd versetzten wässrigen Lösung des naphtylcarbazinsauren Kaliums hatte sich über Nacht bereits ein Theil des Biazolinsulfhydrats in derben, gelblichen Krystallen abgesetzt, ein Zeichen von der schwach sauren Natur des Mercaptans, der Rest wurde durch Salzsäure gefällt. Es ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in warmem Benzol, aus dem es in klaren, schwach gelblichen Prismen krystallisirt. Schmelzp. 164°—165°. Das Mercaptan löst sich in Soda bei schwachem Erwärmen und wird durch Essigsäure als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Beim Erwärmen der ätzalkalischen Lösung macht sich sofort der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar.

0,219 Grm. Substanz gaben 21,6 Ccm. N bei 15° und 734 Mm. B.

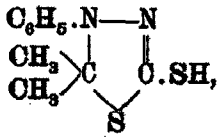
	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
N	10,76 %	11,13 %.

12. Ueber die Einwirkung von Ketonen auf Phenyldithiocarbazinsäure;

von

Alfred Stern.

Phenyldimethylthiobiazolinthiol,



aus Aceton und Phenyldithiocarbazinsäure. Die Condensation der Säure mit dem Keton vollzieht sich erheblich schwerer wie mit Aldehyden und verläuft wenig glatt; ich leitete sie zunächst in der Weise ein, dass die wässrige Lösung des Kaliumsalzes der Carbazinsäure mit einem Ueberschuss von reinem Aceton versetzt und nach längerem Stehen noch eine Stunde lang auf 60°—70° erwärmt wurde. Eine Probe mit Eisenchlorid zeigte, dass immer noch ein erheblicher Theil der Carbazinsäure unverändert war, jedoch fand ich, dass diese durch Ansäuern mit Essigsäure ausgefällt wird, während das leichter lösliche Condensationsprodukt in der Lösung verbleibt. Letzteres kann dann durch Uebersättigen mit Salzsäure als weisse, krystallinische Masse zur Abscheidung gebracht werden Aus Benzol-Ligroïn lässt sich der neue Körper in wohl ausgebildeten grossen Krystallen gewinnen; er wird von den gewöhnlichen Solventien leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°—136°.

0,1988 Grm. Substanz gaben 22,7 Ccm. N bei 24° u. 739 Mm. B.
0,2018 Grm. Substanz gaben 0,1021 Grm. H_2O u. 0,3936 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
H	5,36 %	5,62 %
C	53,57 „	53,56 „
N	12,50 „	12,76 „.

Wie bereits angedeutet, ist die Ausbeute an vorstehendem Produkt eine sehr mangelhafte. Meine Bemühungen, durch Aenderung der Versuchsbedingungen zu einem besseren Resultat zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Als bei einem dieser Versuche die Reactionsflüssigkeit 10 Tage lang sich

selbst überlassen wurde, war die Ausbeute an Rohprodukt zwar eine grössere, jedoch zeigte sich dieses so stark durch schmierige Beimengungen verunreinigt, dass das Endresultat kein besseres war.

Das Mercaptobiazolin wird von Aetzalkali wie von Alkalicarbonat leicht gelöst und aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren unverändert gefällt; erwärmt man jedoch die alkalische Flüssigkeit, so wird der Biazolinring unter Rückbildung der Componenten gesprengt.

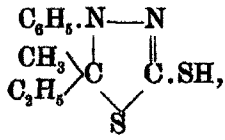
Das Kaliummercaptid wird leicht erhalten, indem man das Mercaptan in wenig verdünnter Kalilauge kalt löst und dann concentrirte Lauge bis zur Trübung hinzufügt; es scheidet sich dann als weisse, glänzende Krystallmasse ab. (Das Natriumsalz kann nach demselben Verfahren gewonnen werden.) Das Salz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser.

0,1224 Grm. Substanz gaben 0,0358 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3S_2K + 2H_2O$:	Gefunden:
K	13,09 %	13,13 %.

Versuche, aus dem vorliegenden Biazolinthiol das entsprechende Disulfid darzustellen, führten nicht zum Ziel; bei der durch Zusatz von Jod zum Kaliumsalz bewirkten Oxydation entstand unter Zerfall des Ringmoleküls das Disulfid der Phenylsulfocarbazinsäure.[1]) Zu einem ähnlichen negativen Resultat kam ich, als zur näheren Charakterisirung des Mercaptans die Methylirung durch Behandeln mit Jodmethyl angestrebt wurde; es bildet sich dabei nicht das Methylsulfid des Phenyldimethylthiobiazolins, sondern der Phenyldithiocarbazinsäuremethylester. Die hier zum Ausdruck kommende Unbeständigkeit des an einem C dialkylirten Biazolinringes wurde auch bei dem aus Methyläthylketon und Phenylsulfocarbazinsäure darstellbaren

Phenyläthylmethylthiobiazolinthiol,



[1]) Ber. 29, 2151.

beobachtet. Die Ausbeute ist hier noch bedeutend geringer als bei dem oben beschriebenen Derivat, es wird also dem Eintritt dieses Homologen des Acetons in das Molekül der Carbazinsäure bereits ein erheblich grösserer Widerstand entgegengesetzt, der sich beim Acetophenon derart steigert, dass die Reaction ganz verhindert wird. Auch nach mehrtägigem Stehen der Reactionsflüssigkeit war die Menge des isolirbaren Biazolins nur ein sehr geringe; dasselbe setzt sich aus Benzol mit Gasolin in weissen Nadeln ab. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei dem Dimethylderivat. Die Substanz schmilzt bei 158° unter Aufschäumen.

0,1874 Grm. Substanz gaben 0,102 Grm. H_2O u. 0,382 Grm. CO_2.
0,1853 Grm. Substanz gaben 20,1 Ccm. N bei 18° und 731 Mm. B.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2S_2$:	Gefunden:
H	5,9 %	6,05 %
C	55,46 „	55,59 „
N	11,77 „	12,04 „.

Mit Acetophenon konnte eine Condensation analog der mit Aceton und Methyläthylketon nicht erzielt werden. Bei den mannigfach variirten Versuchen konnte als einziges Reactionsprodukt nur das Phenylhydrazon des Acetophenons isolirt werden, dessen Bildung durch den Zerfall der Carbazinsäure bedingt wird.

Mit den Estern der Phenyldithiocarbazinsäure treten die Ketone nicht in Reaction.

---

13. Ueber Biazolbildung bei der Phenylcarbazinsäure und der Phenylthiocarbazinsäure;

von

Alfred Stern.

Die Phenylcarbazinsäure ist in Form des Phenylhydrazinsalzes zuerst von E. Fischer[1]) dargestellt worden. Um diese Säure nun in analoger Weise wie die geschwefelte Verbindung studiren zu können, musste zunächst die Darstellung des

[1]) Ann. Chem. 190, 123.

Kaliumsalzes versucht werden, da das Hydrazinsalz für die hier in Betracht kommenden Reactionen aus naheliegenden Gründen ungeeignet ist. Thatsächlich konnte ich das

Phenylcarbazinsaure Kalium, $C_6H_5NH.NHCOOK$,

nach demselben Verfahren, welches bei den Dithiocarbazinsäuren so gute Dienste leistet, ohne Schwierigkeit bereiten. 20 Grm. gut getrocknetes phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin werden mit einer Lösung von 5 Grm. Aetzkali in 60 Ccm. absolutem Alkohol übergossen, bei kräftigem Durchschütteln geht das Salz in Lösung. Alsdann wird mit Eiswasser gekühlt, worauf das Kaliumsalz sich bald als schneeweisse Krystallmasse ausscheidet; Zusatz von etwas Aether vervollständigt die Abscheidung.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol; aus absolutem Alkohol lässt es sich ohne Mühe umkrystallisiren und wird dabei in schönen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 243° unter Zersetzung schmelzen.

0,1487 Grm. Substanz gaben 18,4 Ccm. N bei 12° und 754 Mm. B.
0,1523 Grm. Substanz gaben 0,069 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_7H_7N_3O_2K$:	Gefunden:
N	14,73 %	14,60 %
K	20,53 „	20,38 „.

Unter dem Einfluss von Mineralsäuren zerfällt das Salz sofort unter CO_2-Entwicklung. In reinem, trocknem Zustande unter Luftabschluss aufbewahrt, hält es sich längere Zeit unverändert.

Meine Bemühungen, aus dem Salz mit Hülfe von Jodalkyl zu den Estern der Säure zu gelangen, führten nicht zum Ziel, da zu leicht Zerfall in Hydrazin und Kohlensäure erfolgt. Diese Unbeständigkeit der Carbazinsäure kommt auch in ihrem Verhalten gegen Phosgen zum Ausdruck, welch' letzteres zur Einwirkung gebracht wurde, um das Phenyloxybiazolon entsprechend folgender Gleichung zu synthesiren:

Zu diesem Versuch wurde das Kaliumsalz in Aether suspendirt und nach und nach Phosgen (in Toluol-Lösung) hinzugefügt; es erfolgte eine heftige Reaction unter Gasentwicklung und Abscheidung von Chlorkalium. Die nach einiger Zeit mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelte ätherische Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten ein schmieriges Produkt, während die Natronlauge eine saure Verbindung aufgenommen hatte, die durch Salzsäure als gelbliches Produkt ausgefällt wurde. Durch Umkrystallisiren erhielt ich diesen Körper fast weiss, er schmolz dann bei 264° und erwies sich identisch mit Diphenylurazin, was überdies auch durch eine Analyse bestätigt wurde.

0,178 Grm. Substanz gaben 33 Ccm. N bei 20° und 753 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_2$:	Gefunden:
N	20,9 %	21,01 %.

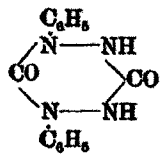
Die Bildung des — übrigens in mangelhafter Ausbeute gewonnenen — Tetrazins ist vielleicht in der Art zu erklären, dass der Process sich in folgenden beiden Phasen abspielt.[1])

I. $C_6H_5NH.NHCOOK + COCl_2 = C_6H_5NH.NHCOCl + KCl + CO_2$.

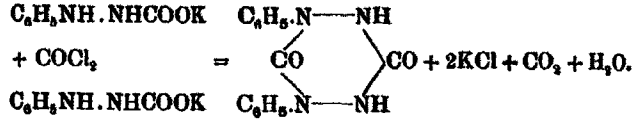
II. $C_6H_5N\boxed{H}.NHCO\boxed{Cl} + CO\boxed{Cl}.NH.N\boxed{H}.C_6H_5 = 2HCl + C_6H_5.N.NH.CO \;|\; CO.NH—N.C_6H_5$.

Bei der Einwirkung von Acetaldehyd wie von Schwefelkohlenstoff auf das phenylcarbazinsaure Kalium zerfiel das

[1]) Nehmen wir die neuerdings von Rupe u. Labhardt (Ber. 32, S. 16) befürwortete Formel



für das Diphenylurazin an, so würde der hier in Frage kommende Bildungsprocess folgendermaassen zu formuliren sein:



Nachschrift: Nach meinen neuesten Untersuchungen dürfte in dem Diphenylurazin kein Tetrazin, sondern ein Triazolderivat vorliegen, worüber demnächst Mittheilung erfolgt. Busch.

Salz ebenfalls wieder in der oben besprochenen Weise, denn ich erhielt im ersten Falle Aethylidenphenylhydrazon, im zweiten — der Versuch wurde bei Gegenwart von alkoholischem Kali angestellt — Phenyldithiobiazolonthiol bezw. das Kaliummercaptid.

Nach diesen Erfahrungen habe ich den weit beständigeren Phenylcarbazinsäureäthylester, der zuerst von G. Heller[1]) aus Phenylhydrazin und Chlorkohlensäureäthylester dargestellt wurde, zur Untersuchung herangezogen.

Phenylcarbazinsäureäthylester und Phosgen.

Der Ester wird in Benzol gelöst mit der entsprechenden Menge $COCl_2$ in 20 procent. Toluollösung versetzt und die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde lang unter Rückfluss gekocht, wobei Salzsäure in Strömen entweicht. Alsdann wird das Benzol auf dem Wasserbade abdestillirt, und der ölige Rückstand in heissem Ligroïn aufgenommen. Aus dieser Lösung setzt sich beim Erkalten ein Haufwerk von glänzenden, weissen Nädelchen ab; dieselben sind in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich, auch löslich in heissem Wasser, sie schmelzen bei 101°. Der Körper erwies sich chlorhaltig und ist der Analyse zufolge entstanden durch Vereinigung gleicher Moleküle $COCl_2$ und Ester unter Austritt von 1 Mol. HCl; er stellt das

Chlorid des Phenylhydrazin-$\alpha\beta$-di-carbonsäure-monoäthylesters,

$$C_6H_5.N(COCl)—NH.COOC_2H_5,$$

dar. Die Ausbeute an diesem Chlorid kommt der theoretisch berechneten nahe.

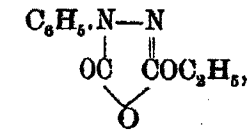
0,1985 Grm. Substanz gaben 14,6 Ccm. N bei 21° und 749 Mm. B.
0,1589 Grm. Substanz gaben 0,0925 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2O_3Cl$:	Gefunden:
N	11,6 %	11,82 %
Cl	14,66 „	14,43 „.

[1]) A. a. O.

Dem vorliegenden Säurechlorid lässt sich nun sowohl durch Destillation wie mit Hülfe von Alkali 1 Mol. Salzsäure entziehen, wobei dann das

Aethoxyphenylbiazolon,



entsteht. Die Bildung dieses Biazolons geht ausserordentlich leicht von statten; sie erfolgt bereits, wenn man das fein pulverisirte Chlorid mit verdünnter Kalilauge in der Kälte behandelt. Der neue Körper krystallisirt aus Alkohol in wunderschönen, grossen, hellen Prismen, er ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform, schwer in Gasolin. Schmelzp. 72°. Dieselbe Verbindung wird, wie angedeutet, erhalten, wenn man das Chlorid in einem Fractionskölbchen zum Sieden erhitzt; unter Entweichen von Salzsäure geht dann bei 270° — ohne weitere Zersetzung — ein nahezu farbloses Oel über, das alsbald krystallinisch erstarrt. Wie daraus ersichtlich, ist das Aethoxybiazolon sehr beständiger Natur.

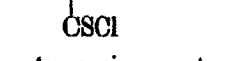
0,1664 Grm. Subst. lieferten 0,0764 Grm. H_2O u. 0,3566 Grm. CO_2.
0,1518 Grm. Substanz lieferten 18,2 Ccm. N bei 18° u. 753 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_3$:	Gefunden:
H	4,85 %	5,10 %
C	58,25 „	58,44 „
N	13,59 „	13,76 „.

Aus

Phenylcarbazinsäureester und Thiophosgen

lässt sich in ganz derselben Weise wie mit Phosgen das geschwefelte Chlorid



darstellen. Aus der etwas eingeengten Benzollösung kommt auf Zusatz von Gasolin das Reactionsprodukt in derben, fast farblosen Krystallen zur Abscheidung. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Benzol-Gasolin wird der Körper voll-

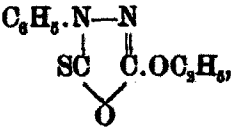
kommen rein erhalten, er schmilzt dann bei 116° unter Blasenwerfen. Leicht löslich in den meisten Solventien.

0,1278 Grm. Subst. gaben 12,2 Ccm. N bei 18° und 747 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2O_2SCl$:	Gefunden:
N	10,83 %	10,83 %.

Dieses Chlorid[1]) wird durch Behandeln mit Alkali ebenfalls leicht in die entsprechende cyklische Verbindung, das

Aethoxyphenyl-ψ-thiobiazolon,



übergeführt. Dasselbe zeigt nicht die gleich grosse Beständigkeit wie das schwefelfreie Analogon, insofern es beim Erhitzen bis zum Siedepunkt Zersetzung erfährt. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, weissen Nadeln, die bei 59° schmelzen und dieselbe Löslichkeit wie die nicht geschwefelte Verbindung besitzen.

0,1518 Grm. Subst. gaben 0,0644 Grm. H_2O und 0,302 Grm. CO_2.
0,1348 Grm. Substanz gaben 15,1 Ccm. N bei 16° und 739 Mm. B.
0,1628 Grm. Substanz gaben 0,1675 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_2S$:	Gefunden:
H	4,50 %	4,71 %
C	54,05 „	54,25 „
N	12,61 „	12,69 „
S	14,41 „	14,20 „.

Phenylcarbazinsäureäthylester und Acetaldehyd reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit einander, bei längerem Erwärmen erfolgt Zersetzung unter Dunkelfärbung der Masse.

Phenylthiocarbazinsaures Kalium, $C_6H_5.NH.NHCOSK$.

Das nach Heller's Vorschrift[2]) bereitete phenylthiocarbazinsaure Phenylhydrazin wird durch alkoholisches Kali

[1]) Die Ausbeute ist hier mangelhaft, da ein erheblicher Theil des Chlorids gleich in Biazolon übergeht, welch letzteres sich in den Mutterlaugen findet.

[2]) Ann. Chem. 263, 269.

glatt in das Kaliumsalz umgewandelt. Auf 10 Grm. Hydrazinsalz nimmt man $2^1/_2$ Grm. KOH, gelöst in 40 Ccm. absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung gesteht bei guter Kühlung zu einer weissen Krystallmasse. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol; aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, stellt es derbe weisse Krystalle dar, die 1 Mol. Krystall-Alkohol enthalten.

0,1444 Grm. Substanz verloren bei 2stündigem Trocknen bei 100° 0,0269 Grm. an Gewicht.

0,1401 Grm. Substanz gaben 0,047 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für: $C_6H_5NH.NHCOSK + C_2H_5OH$:	Gefunden:
C_2H_5OH	18,25 %	18,62 %
K	15,48 „	15,18 „.

Wird die wässrige Lösung des Salzes mit Jodlösung versetzt, so fällt das Disulfid der Thiosäure als weisser Körper aus, der in Folge seiner Unlöslichkeit nicht umkrystallisirt werden konnte; höhere Temperatur durfte bei den Lösungsversuchen nicht zu Hülfe genommen werden, da alsdann leicht Zersetzung eintritt. Die Analyse einer im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Probe stimmt leidlich gut auf das Disulfid:

$$(C_6H_5.NHNHCOS-)_2.$$

0,1489 Grm. Substanz gaben 23,3 Ccm. N bei 22° und 737 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_2S_2$:	Gefunden:
N	16,76 %	17,16 %.

Gegenüber Acetaldehyd verhält sich das vorliegende Kaliumsalz ebenso wie das der Phenylcarbazinsäure, es entstand ausschliesslich Aethylidenphenylhydrazon; dagegen lassen sich aus dem Kaliumsalz der halb geschwefelten Säure sehr wohl die Ester mit Hülfe von Halogenalkyl gewinnen, eine Thatsache, die auf das Vorhandensein des gegenüber Hydroxylwasserstoff viel reactionsfähigeren Sulfhydrylwasserstoff hindeutet.

So bildet sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Kaliumsalz in alkoholischer Lösung spielend leicht der

Phenylthiocarbazinsäuremethylester,
$C_6H_5.NH.NHCOSCH_3$.

Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt derselbe schöne weisse Nadeln dar, die, mit Ausnahme von Ligroïn, von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Schmelzp. 152°.

0,1434 Grm. Substanz gaben 20,6 Ccm. N bei 21° und 723 Mm. B.
0,1764 Grm. Substanz gaben 0,223 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2OS$:	Gefunden:
N	15,39 %	15,55 %
S	17,55 „	17,87 „.

Der

Aethylester, $C_6H_5NH.NHCOSC_2H_5$,

aus dem Kaliumsalz und Jodäthyl bildet ebenfalls weisse Nadeln und ist dem vorigen auch in Bezug auf Löslichkeit ähnlich. Schmelzp. 113°.

0,1256 Grm. Substanz gaben 16,7 Ccm. N bei 21° und 723 Mm. B.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2OS$:	Gefunden:
N	14,28 %	14,39 %.

Der

Benzylester, $C_6H_5.NH.NH.COSCH_2C_6H_5$,

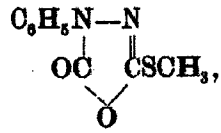
aus Kaliumsalz und Benzylchlorid ist bedeutend schwerer löslich in Alkohol wie die beiden vorigen, er schiesst daraus in feinen weissen Nadeln an, die bei 170° schmelzen.

0,1853 Grm. Substanz gaben 17,6 Ccm. N bei 18° und 731 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2OS$:	Gefunden:
N	10,85 %	10,54 %.

Phosgen wirkte auf den Methylester in Benzollösung bei einstündigem Kochen nicht ein, dagegen war beim Erhitzen im Rohr auf 100° eine Reaction eingetreten. Der Rohrinhalt wurde, nachdem das Benzol zum grösseren Theil abdestillirt war, mit Gasolin versetzt, wobei zunächst ein braunes, schmieriges Oel abgeschieden wurde; von diesem goss ich ab und überliess die Lösung in einer Schale der Verdunstung. Hierbei krystallisirt das

Phenylbiazolonthiomethan,



in grossen, wasserklaren, mit einander verwachsenen Säulen aus. Die Ausbeute war mangelhaft. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform, schwer in Gasolin; er ist unlöslich in Wasser. Eine aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Probe schmolz bei 55°—56° und gab bei der Stickstoffbestimmung die obigem Biazolon zukommenden Zahlen.

0,1587 Grm. Substanz lieferten 18,5 Ccm. N bei 15° und 751 Mm. B.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_2S$:	Gefunden:
N	13,46 %	13,92 %.

Ueber eine Umwandlung von Geraniol in Terpineol vom Schmelzpunkt 35°;

von

K. Stephan.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt,[1]) dass der tertiäre aliphatische Alkohol Linalool, $C_{10}H_{18}O$, durch saure Agentien unschwer unter Ringschliessung in Terpineol vom Schmelzpunkt 35° umgewandelt wird. Dem Linalool ist der primäre Alkohol Geraniol isomer, welcher ebenfalls eine offene Kette und 2 Aethylenbindungen besitzt. Es war nun interessant zu untersuchen, ob dieser ein ähnliches Verhalten zeigt. Die nachfolgende Untersuchung hat diese Annahme bestätigt, es wird bei analoger Behandlung ebenfalls Terpineol vom Schmelzpunkt 35° erhalten; die Ringschliessung ist jedoch hier wesentlich schwerer und unter Erzielung erheblich geringerer Ausbeuten zu bewirken, als es beim Linalool der Fall ist.

Zu den nachstehenden Versuchen wurde ein Geraniol verwendet, das mehrfach durch die bekannte Chlorcalciumverbindung gereinigt worden war und folgende Constanten zeigte.

Spec. Gew. 0,882 bei 15°;[2]) optische Drehung $+ - 0°$; $n_D = 1{,}4770$ bei 20°; Siedepunkt bei 757 Mm. Druck 229°—230°; Siedepunkt bei 12 Mm. Druck 114°—115°.

Eisessig und Essigsäureanhydrid wirken selbst nach sechsstündigem Kochen, abgesehen von der Bildung von etwa 1% bis 2% leichter Terpene, nicht unter Bildung von Terpineol auf Geraniol ein. Nach der Verseifung des Essigesters konnte stets nur das reine Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Einwirkung von Ameisensäure.

Ameisensäure vom spec. Gewicht 1,22 wirkt beim Erwärmen auf Geraniol heftig unter Wasserentziehung ein, indem

---

[1]) Stephan, dies. Journ. [2] 58 (1898), 109.

[2]) Die Angaben über das spec. Gew. beziehen sich in dieser Arbeit stets auf eine Temperatur von + 15°.

Terpinen gebildet wird.[1]) Mässigt man die Reaction jedoch durch Eiskühlung, so entsteht bei einer Temperatur von 0° bis + 5° fast nur Geranylformiat. Hingegen findet bei Zimmertemperatur, also bei + 15° bis + 20°, die Bildung von Terpineol beziehentlich Terpinylformiat allmählich statt.

Versuch I. Gleiche Theile Geraniol und Ameisensäure wurden unter guter Kühlung gemischt, und dies Gemenge durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser 11 Tage bei einer Temperatur von 0° bis + 4° gehalten. Das Reactionsprodukt wurde nun bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und zeigte alsdann ein spec. Gew. von 0,928 bei 15° und eine Verseifungszahl von 281,4, entsprechend 91,45 % Geranylformiat. Nach der Verseifung wurde, abgesehen von einigen wenigen Procenten von Terpenen, nahezu reines Geraniol zurückgewonnen. Spec. Gew. 0,886.

Versuch II. Wie bei I wurden gleiche Theile Geraniol und Ameisensäure unter Kühlung zusammengebracht. Es wurde Sorge getragen, dass die Temperatur nie über + 20° stieg. Nach 10 Tagen trübte sich die klare Flüssigkeit unter Ausscheidung von Wasser. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen, und die Verseifungszahl, sowie das spec. Gew. bestimmt, aus der relativen Zunahme des letzteren konnte alsdann ein Schluss auf die Bildung des Terpinylformiates gezogen werden. Nach 12tägiger Dauer wurde die Reaction unterbrochen, um nicht allzuviel Terpen entstehen zu lassen. Die nachstehende Tabelle mag das Vorstehende erläutern.

Reactionsdauer	Verseifungszahl	Formiat	spec. Gew.
3 Tage	245,1	79,67 %	0,946
5 „	231,2	75,14 „	0,950
7 „	202,2	65,72 „	0,959
8 „	184,2	59,89 „	0,963
10 „	169,9	55,24 „	0,966
12 „	143,3	46,59 „	0,968

Das Reactionsprodukt wurde nun durch Waschen mit Wasser von der Ameisensäure befreit, mit alkoholischem Kali verseift, mit Dampf rectificirt und bei 13 Mm. Druck fractionirt:

[1]) Bertram u. Gildemeister, dies. Journ. [2] 49 (1894), 194.

1.	73°— 80°;	spec. Gew. 0,865;	Ausbeute	17 %
2.	80°—102°;	„ „ 0,893;	„	6 „
3.	102°—104°;	„ „ 0,936;	„	72 „
Rückstand	. . . . .			5 „
				100 %.

In Fraction 1 wurde des eigenthümlichen Geruchs wegen Terpinen vermuthet, doch konnte das für dieses Terpen charakteristische Nitrit nicht erhalten werden. Fraction 3 erstarrte schon bei mässiger Abkühlung auf Zusatz eines Krystalles von Terpineol (aus Cajeputöl). Durch Trocknen zwischen kalten Thontellern und Umkrystallisiren aus wenig Petroläther konnte das Terpineol rein erhalten werden; dasselbe hatte folgende Eigenschaften:

	Gefunden	Kryst. Terpineol aus Cajeputöl [1])
Spec. Gew. bei 15°	0,939	0,935—0,940
Schmelzpunkt	+ 35°	+ 35°
Siedepunkt bei 760 Mm. Druck	218,6—219,2	218°
n_D bei 20°	1,48190	1,48084
α_D	+ — 0°	+ — 0°

Die Ausbeute an reinem Terpineol betrug etwa 15 % des angewandten Geraniols. Zur weiteren Identificirung wurde noch Carbanil auf dies Terpineol einwirken gelassen. Nach Verlauf einiger Tage schieden sich schöne Krystalle aus, welche zur Entfernung des überschüssigen Carbanils mit Petroläther ausgekocht und alsdann 2 Mal aus 90 procent. Alkohol umkrystallisirt, den richtigen Schmelzp. 112°—113° des Terpinylphenylurethans zeigten. Es sei hier noch bemerkt, dass sich dieses Urethan nur langsam bildet. Um befriedigende Ausbeuten zu erzielen, ist es daher nöthig, das Reactionsgemisch längere Zeit, etwa 14 Tage bis 3 Wochen, wohlverkorkt sich selbst zu überlassen; auch empfiehlt es sich, um die Abscheidung der Krystalle zu fördern, nach Ablauf einiger Tage $^1/_2$ Volumen Petroläther hinzuzufügen.

Ferner wurde nach den Angaben von O. Wallach [2])

[1]) Stephan, Constanten des festen Terpineols, angegeben dies. Journ. [2] 58 (1898), 110.

[2]) Wallach, Ann. Chem. 281 (1894), 140.

durch Einwirken von Aethylnitrit und Salzsäure auf das erhaltene Terpineol das bei 103° schmelzende Nitrosochlorid und aus diesem durch Umsetzen mit Piperidin das Terpineolnitrolpiperidid vom Schmelzp. 159°—160° erhalten. Dieser Schmelzpunkt blieb auch constant, als das Präparat zu gleichen Theilen mit einem anderen Nitrolpiperidid gemengt wurde, das aus Cajeputöl-Terpineol hergestellt worden war, ein Beweis für die vollkommene Identität beider Körper.

Einwirkung von Essigsäure bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure.

Essigsäure allein wirkt nicht, wie oben gezeigt wurde, auf Geraniol unter Bildung von Terpineol ein. Eine solche Umlagerung findet hingegen auf Zusatz von 1%—2% Schwefelsäure statt, und zwar beim Erwärmen rasch, jedoch unter grosser Verharzung, bei gewöhnlicher Temperatur langsamer, aber unter weit geringeren Substanzverlusten.

Versuch I. 1procent. Eisessig-Schwefelsäure wurde mit dem gleichen Volumen Geraniol 1½ Stunden lang auf 60°—70° erwärmt. Das Reactionsprodukt war stark braun gefärbt; V. Z. = 118,2 = 41,37 % Geranylacetat; spec. Gewicht 0,911. Nach dem Verseifen wurde mit Dampf übergetrieben und bei 13 Mm. Druck fractionirt:

1.	60°—105°;	Ausbeute	28,6 %;	spec. Gew.	0,844
2.	105°—109°;	„	17,8 „;	„ „	0,917
3.	109°—114°;	„	17,8 „;	„ „	0,904
4.	114°—116°;	„	23,8 „;	„ „	0,901
	Rückstand	„	12,0 „		
			100,0 %.		

Fraction 2. roch deutlich nach Terpineol und wurde im Kältegemisch fest. Nach der oben beschriebenen Reinigung wurde der Schmelzp. 35° gefunden, derselbe blieb beim Zumengen von Terpineol aus Cajeputöl constant. Das Terpinylphenylurethan bildete sich leicht, Schmelzp. 112°. Die Ausbeute an krystallisirtem Terpineol war nur sehr gering, etwa 7%.

Versuch II. 100 Grm. Geraniol wurden mit dem gleichen Volumen 1 procent. Eisessig-Schwefelsäure 48 Stunden lang auf 15°—18° gehalten. Nach dem Auswaschen der Säure wurde

gefunden: V. Z. = 204,6 = 71,61 % Acetat; spec. Gew. 0,912. Nach dem Verseifen und Uebertreiben mit Dampf wurde bei 12 Mm. Druck fractionirt:

1.	89°—110°;	Ausbeute	8,0 %;	spec. Gew.	0,864
2.	110°—116°;	„	18,7 „;	„ „	0,888
3.	116°—118°;	„	68,0 „;	„ „	0,888
	Rückstand	„	5,3 „		
			100,0 %.		

Wie aus dem niedrigen spec. Gew. von Fraction 2 zu ersehen ist, war Terpineol noch gar nicht oder nur in ganz verschwindender Menge gebildet worden.

Versuch III. Auf 200 Grm. Geraniol wurde das gleiche Volumen 2 procent. Eisessig-Schwefelsäure 15 Tage lang bei Zimmertemperatur einwirken gelassen. Nach dem Auswaschen der Säure zeigte das Reactionsprodukt folgende Constanten: V. Z. = 143,6 = 67,71 % Acetat; spec. Gew. 0,923. Nach dem Verseifen und Uebertreiben mit Dampf wurde ein spec. Gew. von nur 0,901 gefunden. Sieht man von der Bildung von Terpenen ab, so berechnet sich aus diesem spec. Gew. ein Gehalt von 30 % Terpineol und 70 % Geraniol. Da bei einem Gemenge dessen Componenten nur eine Siedepunktsdifferenz von 11° (218° und 229°) zeigen, eine Trennung nur durch langwieriges Fractioniren zu erreichen ist, so wurde ein anderes Verfahren eingeschlagen.

Eine grosse Anzahl systematischer Versuche, welche zu einem anderen Zwecke unternommen wurden und die alle anzuführen hier nicht der Ort ist, hatten ergeben, dass Phtalsäureanhydrid[1]) unter Zusatz eines geeigneten Verdünnungsmittels auf dem Wasserbade bei einstündigem Erwärmen quantitativ auf primäre Alkohole, z. B. Geraniol, Citronellol, Benzylalkohol und die Sandelalkohole[2]) unter Bildung saurer Ester einwirkt. Bei der gleichen Behandlungsweise reagiren secundäre Alkohole, z. B. Borneol und Fenchylalkohol, nur schwer und in geringer Menge

[1]) Vergl. auch F. Tiemann und P. Krüger, Ber. 29 (1896), 901 und Flatau u. Labbé, Compt. rend. 126 (1898), 1725; Bull. soc. chim. III. sér. 19 (1898), 633 ff., sowie Schimmel's Berichte, October 1898, S. 67.

[2]) Schimmel's Berichte, April 1899, S. 43.

mit Phtalsäureanhydrid, während die tertiären Alkohole, z. B. Terpineol und Linalool, weder in Reaction treten, noch irgend wie verändert werden. Es war demnach die Möglichkeit gegeben, das oben beschriebene Gemenge von Geraniol (70 %) und Terpineol (30 %) leicht zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe mit dem gleichen Gewicht fein gepulvertem Phtalsäureanhydrid und dem gleichen Volumen Benzol eine Stunde lang auf dem Wasserbade auf 80° erwärmt, der gebildete sauere Geranyl-Ester durch Schütteln mit Sodalösung an Alkali gebunden und in viel Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wurde zur Gewinnung des unangegriffenen Terpineols 3 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Da Aether geringe Mengen von geranylphtalsaurem Natrium löst, so ist es nöthig, die ätherische Lösung ihrerseits wieder mehrmals mit Wasser auszuschütteln. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde unter Zusatz von etwas kaustischem Alkali mit Dampf übergetrieben und bei 10 Mm. Druck fractionirt:

1.	65°— 95°;	Ausbeute 17,5 %;	spec. Gew.	0,868
2.	95°—100°;	„ 35,2 „;	„ „	0,914
3.	100°—105°;	„ 41,5 „;	„ „	0,930
Rückstand		5,8 „		
		100,0 %.		

Fraction 1 besteht aus Terpenen. Fraction 2 und 3 erstarren sofort im Kältegemisch unter Ausscheidung von Terpineol. Wie aus Siedepunkt und spec. Gew. von Fraction 3 zu ersehen ist, ist die Trennung von Geraniol eine vollständige gewesen. Das in der bereits beschriebenen Art gereinigte Terpineol hatte folgende Eigenschaften:

	Gefunden	Kryst. Terpineol aus Cajeputöl
Spec. Gew. bei 15°	0,938	0,935—0,940
Schmelzpunkt	34°—35°	35°
Siedepunkt bei 757 Mm. Druck	218°—219°	218°
n_D bei 20°	1,48186	1,48084
α_D	+ — 0°	+ — 0°

Als Derivat wurde noch das Terpinylphenylurethan vom Schmelzp. 112° dargestellt.

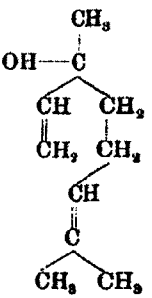
Die wässrige Lösung, welche nach obigem Process das Geraniol an Phtalsäure gebunden enthält, wurde mit starkem kaustischem Alkali gekocht, das verseifte Oel mit Dampf übergetrieben und bei 11 Mm. Druck fractionirt:

1.	114°—116°; Ausbeute	13,0 %;	spec. Gew. 0,886
2.	116°—116°; „	82,5 „;	„ „ 0,886
Rückstand		4,5 „	
		100,0 %.	

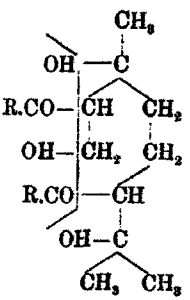
Es wurde also reines Geraniol zurückgewonnen.

Um den chemischen Vorgang bei der Umlagerung von Linalool in festes Terpineol zu erklären[1]), war angenommen worden, dass sich durch Anlagerung der Elemente einer Säure an die beiden doppelten Bindungen ein Zwischenprodukt bildet, aus welchem durch Abspaltung der Säure in einer anderen Richtung unter Ringschliessung Terpineol erhalten wird. Bei dem Geraniol dürften die Verhältnisse ähnlich liegen. Durch Anlagerung von 2 Mol. Säure würde alsdann ein Zwischenprodukt entstehen, welches mit dem bei der Umlagerung von Linalool in Terpineol vermutheten identisch sein müsste. Diese Identität ist um so wahrscheinlicher, als nach den Angaben von Tiemann sich Linalool, sowie Geraniol durch lang andauerndes Schütteln mit verdünnter wässriger Schwefelsäure in das gleiche Terpinhydrat vom Schmelzp. 116°—117° überführen lassen. Die nachstehenden Formelbilder mögen das Gesagte erläutern.

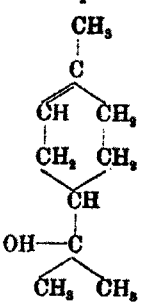
Linalool



Zwischenprodukt

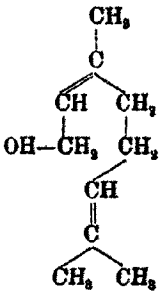


Terpineol

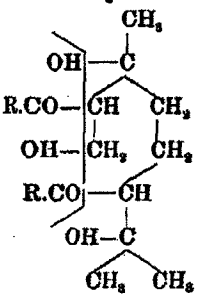


[1]) Stephan, dies. Journ. [2] 58 (1898), 120.

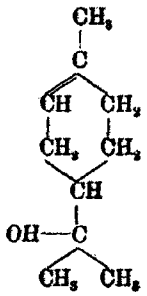
Geraniol



Zwischenprodukt



Terpineol



Verschiedene Versuche, welche angestellt wurden, um jenes Zwischenprodukt zu fassen, schlugen fehl, dennoch scheint vieles für die Existenz eines solchen zu sprechen.

Aus Pinen bereitetes Terpinhydrat liefert bekanntlich beim Kochen mit verdünnten Säuren flüssiges Terpineol. Dasselbe besitzt einen angenehmen Geruch nach Maiblumen und Flieder, während der des festen Terpineols jedweder Darstellung an Cardamomen erinnert. Es war nun interessant, festzustellen, was für Eigenschaften ein Terpineol haben würde, das aus einem Terpinhydrat bereitet wird, welches seinerseits durch Hydrolyse des Geraniols dargestellt worden war. Zu dem Zweck wurden nach den Angaben von Tiemann und Schmidt[1]) 200 Grm. Geraniol mit dem 20fachen Volumen 5 procent. Schwefelsäure 10 Tage lang tüchtig geschüttelt. Von dem nicht angegriffenen Oel, das mit Krystallen durchsetzt war, wurde abgehoben, und die Krystalle durch Filtration von dem Oel getrennt. Die wässrige Lösung wurde zur Entfernung der letzten Reste des Oels mit Ligroïn mehrfach ausgeschüttelt und alsdann genau neutralisirt. Es schieden sich reichliche Mengen von Krystallen ab, welche mit den durch Filtration aus dem Oel gewonnenen vereinigt und durch dreimaliges Umkrystallisiren aus 90 procent. Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt des so bereiteten Terpinhydrates lag bei 116°—117°. Ausbeute 50 Grm. — Diese 50 Grm. Terpinhydrat wurden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, und das mit dem Wasserdampf übergehende Oel aufgefangen. Nachdem durch Fractioniren etwa 10% Terpene entfernt waren, wurden folgende Constanten

[1]) Ber. 28 (1895), 2137.

gefunden, denen zum Vergleich die eines aus Pinen-Terpinhydrat gewonnenen flüssigen Terpineols gegenübergestellt sein mögen:

Terpineol	aus Pinen	aus Geraniol
Spec. Gew. bei 15°	0,937	0,937
Siedepunkt bei 760 Mm.	215°—217°	216°—217°
n_D bei 20°	1,48323	1,48151
α_D	+ — 0°	+ — 0°

Der Geruch ist bei beiden der gleiche maiblumen- und fliederartige. Im Kältegemisch konnte irgend eine Ausscheidung nicht bewirkt werden. Es ist also auch aus diesem Terpinhydrat, wie erwartet worden war, das flüssige Terpineol erhalten worden. Man kann demnach, je nach der Behandlungsart von demselben Geraniol ausgehend, sowohl zu dem festen, bei 35° schmelzenden, als auch zu dem noch wenig erforschten flüssigen Terpineol gelangen.

Anschliessend an jene Mittheilung, sei noch die Beobachtung einer Umwandlung von Geraniol in actives Linalool mitgetheilt, welche gelegentlich der Versuche über die Trennung von Geraniol und Terpineol nach dem vorbeschriebenen Phtalsäureanhydridverfahren gemacht worden war. Es sollte versucht werden, ob von einem Gemenge gleicher Theile von Geraniol und Terpineol, nach dem Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und der Bildung von geranylphtalsaurem Natrium, aus der wässrigen, nur schwach alkalischen (Na_2CO_3)-Lösung sich das Terpineol nicht mit Dampf würde abtreiben lassen. Mit dem Terpineol ging aber ein Oel über, das dem Geruch nach unverkennbar Linalool war. Um nun die Frage der Bildung von Linalool aus geranylphtalestersaurem Natrium zu entscheiden, wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass in eine mit Aether mehrfach ausgeschüttelte und vollkommen neutrale, wässrige Lösung von geranylphtalsaurem Natrium Dampf eingeleitet wurde; es ging ein Oel über, das den Geruch des Linalools hatte und bei 10 Mm. Druck fractionirt wurde:

1.	68°— 85°;	Ausbeute	10,0 %;	spec. Gew.	0,831
2.	85°— 88°;	„	28,1 „;	„ „	0,868
3.	88°— 91°;	„	18,1 „;	„ „	0,870
4.	91°—113°;	„	16,2 „;	„ „	0,877
5.	113°—115°;	„	35,6 „;	„ „	0,885
Rückstand			2,0 „		
			100,0 %.		

Wie aus den Fractionen 4 und 5 zu ersehen ist, ist noch Geraniol vorhanden. Um dies vollkommen zu entfernen und das Linalool rein darzustellen, wurden die Fractionen 2—5 wieder vereinigt und nach der eingangs beschriebenen Methode mit Phtalsäureanhydrid behandelt. Die das geranylphtalestersaure Natrium enthaltende wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, derselbe gut mit Wasser gewaschen, alsdann abdestillirt, das zurückbleibende Oel mit Dampf übergetrieben und bei 15 Mm. Druck fractionirt.

1.	87°—89°;	Ausbeute	10 %;	spec. Gew.	0,855
2.	89°—91°;	„	46 „;	„ „	0,870
3.	91°—91°;	„	40 „;	„ „	0,870
Rückstand			4 „		
			100 %.		

Fraction 2 und 3 sind geraniolfrei. Nach nochmaliger Rectification bei 15 Mm. Druck blieben Siedepunkt und spec. Gewicht constant, es lag also reines Linalool vor, welches folgende Constanten zeigte:

	Gefunden	Reines Linalool[1])
Spec. Gew. bei 15°	0,870	0,870—0,875
α_D	+ — 0°	verschieden
Siedepunkt bei 760 Mm.	197°—199°	197°—199°
Siedepunkt bei 15 Mm.	89°—91°	85°—87° bei 10 Mm. Druck
n_D bei 220°	1,46270	1,4630—1,4690

Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wurde Citral erhalten. — Aus der wässrigen Lösung liess sich noch Geraniol vom spec. Gew. 0,883 abscheiden.

[1]) Constanten des Linalools, Stephan, dies. Journ. [2] 58 (1898), 110.

F. Tiemann[1]) hat gezeigt, dass Geranylchlorid durch Behandeln mit alkoholischem Kali in Linalool übergeführt wird. Zu dem nämlichen Ergebniss gelangten Schimmel & Co.[2]), als sie Geraniol im Autoclaven längere Zeit auf 200° erhitzten. Die oben beschriebene Darstellungsweise aus geranylphtalestersaurem Natrium ist also der dritte Weg, auf welchem man vom Geraniol zum Linalool gelangen kann.

Fasst man zum Schluss die erhaltenen Resultate zusammen, so ist in der vorliegenden Arbeit gezeigt worden, dass

1. auch aus Geraniol, wie aus dem Linalool, durch sauere Agentien (Ameisensäure und Eisessig-Schwefelsäure) festes Terpineol vom Schmelzp. 35° gebildet wird,
2. durch Phtalsäureanhydrid eine Trennung der primären von den tertiären Terpenalkoholen möglich ist,
3. aus Geraniol bereitetes Terpinhydrat beim Kochen mit verdünnten Säuren flüssiges Terpineol liefert,
4. geranylphtalestersaures Alkali beim Behandeln mit strömendem Wasserdampf in neutraler oder schwach kohlensaurer Lösung in Linalool übergeführt wird.

Leipzig, Juli 1899, Laboratorium von Schimmel & Co.

---

[1]) F. Tiemann, Ber. 31 (1898), 832.
[2]) Schimmel's Berichte, April 1898, S. 25.

Ueber Darstellung und Eigenschaften der Naphtylharnstoffe;

von

George Young.

In einer Mittheilung „Zur Darstellung von Acidyl- und Nitrosoderivaten aromatisch-alkylirter Harnstoffe" haben neulich Walther und Wlodkowski[1]) die Darstellung und Eigenschaften der α- und β-Naphtylharnstoffe und Dinaphtylharnstoffe beschrieben. Vor $1^1/_2$ Jahren habe ich mit Herrn Ernest Clark[2]) eine Mittheilung über diese Substanzen publicirt. Die Mononaphtylharnstoffe haben wir durch Eintragen von cyansaurem Kali in eine Lösung von salzsaurem Naphtylamin erhalten, und haben an unseren Produkten dasselbe Verhalten beim Schmelzen wie die oben genannten Autoren beobachtet.

Was bei der Methode von Walther und Wlodkowski neu ist, liegt nur in der Anwendung von Eisessig anstatt Salzsäure. Dieser Unterschied kann kaum eine grosse Verbesserung sein, da wir eine Ausbeute von 95 % der theoretischen erhalten haben.

Dass Cosiner[3]), wie Walther und Wlodkowski meinen, „keine ganz reinen Produkte unter den Händen hatte", scheint mir nicht so bestimmt. Ob die Substanz wirklich schmilzt, oder ob sie nur zusammensintert, hängt mehr von der Grösse des Schmelzpunktröhrchens und von dem Tempo, in welchem die Temperatur steigt, als von der Reinheit der Substanz ab. An einem chemisch reinen Produkte, falls das Röhrchen nicht zu fein ist und die Temperatur langsam hinaufgeht, ist öfters kaum ein Zusammensintern mehr zu merken, und wir haben constatiren können, dass die Ueberführung der Mononaphtylharnstoffe in die Dinaphtylharnstoffe unter dem Schmelzpunkt der ersten langsam, aber vollständig stattfinden kann.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 59, 266.

[2]) Trans. Chem. Soc. 1897, 1200.

[3]) Ber. 14, 62.

α- und β-Naphtylharnstoff haben wir durch Kochen mit Acetylchlorid resp. Benzoylchlorid acetyliren und benzoyliren können. Dabei wird immer eine kleine Menge Acetnaphtylamin resp. Benznaphtylamin gebildet.

Den β-Dinaphtylharnstoff haben Walther und Wlodkowski nur durch Auskochen mit absolutem Alkohol gereinigt. Sie schreiben darüber: „das nun so gereinigte Produkt war weiss, amorph, in allen Lösungsmitteln unlöslich, und hat einen Schmelzpunkt, der über 300° liegt (unter Zersetzung)." Dass reiner β-Dinaphtylharnstoff hier vorliegt, glaube ich kaum. Die aus Mononaphtylharnstoff beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt erhaltene Schmelze enthielt nicht nur Dinaphtylharnstoff, sondern auch Cyanursäure, die durch Auskochen mit absolutem Alkohol nicht weggeschafft wurde. Unseren β-Dinaphtylharnstoff haben wir mit verdünnter Sodalauge und mit kochendem Alkohol ausgewaschen und aus kochendem Amylacetat, in dem er leicht löslich ist, umkrystallisirt. Der so gereinigte β-Dinaphtylharnstoff stellte eine Masse federförmiger Nadeln vom Schmelzp. 289°—290° dar.

Huhn[1]) giebt den Schmelzpunkt zu 293°, Ekstrand[2]) zu 286° an.

β-Dinaphtylharnstoff ist auch, wie wir gefunden haben, löslich in Amylalkohol und Aethylacetat, kaum löslich in kochendem Aethylalkohol.

„Der in derselben Weise gewonnene α-Dinaphtylharnstoff", schreiben Walther und Wlodkowski, „zeigt den Schmelzp. 295°—296°". Wie den β- haben wir auch den α-Dinaphtylharnstoff durch Auswaschen mit Sodalauge und Alkohol und Umkrystallisiren aus Amylacetat gereinigt. Er stellte feine, weisse Nadeln dar, die bei 284°—286° schmelzen und die in kochendem Amylalkohol wie auch etwas in Aethylalkohol löslich sind.

Sheffield, England, University College, 18. Mai 1899.

---

[1]) Ber. **19**, 2406.
[2]) Ber. **20**, 1360.

Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe;

von

Iwan Kondakow und Eugen Lutschinin.

(Aus dem pharmaceutischen Institut zu Jurjew.)

Vor einiger Zeit hat der eine[1]) von uns nachgewiesen, dass der secundäre Alkohol der hydroaromatischen Reihe Menthomenthol beim Bearbeiten mit Phosphorpentachlorid oder -pentabromid, ebenso mit Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure unter verschiedenen Bedingungen dieselben Chlor- und Bromverbindungen giebt, wie das Menthylchlorid und -bromid, welche bei der Addition dieser Säuren zu Menthomenthen erhalten werden. Zur Ergänzung dieser Folgerung fehlten noch die Daten über die Jodverbindungen, deswegen sprachen wir unsere Anschauung nur als Voraussetzung aus:

„Auf diese Versuche hin erscheint es kaum begründet, einen Unterschied zwischen dem Menthenhydrojodid und dem Menthyljodid zu erwarten."

Diese Annahme hat sich voll durch die Untersuchung des Herrn Kirschfeldt bestätigt; diese Untersuchungen sind übrigens bis jetzt noch nicht veröffentlicht worden.

Zur Darstellung des Menthyljodids wurde Menthol 4 Stunden lang bei 200° in eingeschmolzenen Röhren mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure erwärmt.

Das unter diesen Bedingungen erhaltene Produkt war leichter als Wasser und ging fast ganz bei 167°—169° über, es hinterblieb nur ein kleiner, wenig haloidhaltiger Theil, der zwischen 169°—175° überdestillirte.

Es war daher nicht zu folgern, dass bei den oben angeführten Bedingungen fast ganz reines Paramenthan (Hexahydroparacymol) in Folge der Reduction des gebildeten Menthyljodids entstanden war. Folglich war bei diesem Versuch dieselbe Erscheinung vor sich gegangen, welche zuerst Berthelot[2]) beim Erwärmen des Menthols mit Jodwasserstoffsäure auf 250°

[1]) Kondakow, Ber. 28, 1618.

[2]) Bull. soc. chim. 1869, I, 102.

constatirte; später fand Berkenheim[1]) dieses auch beim Erwärmen desselben Alkohols auf 150°—200° mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor.

Das von ihnen erhaltene Menthan, welches kürzlich Tolloczko[2]) beim Behandeln des Menthols nach dem Verfahren von Walther[3]) und Beckmann[4]) mit Schwefelsäure oder wie Jünger und Klages[5]) durch Reduction des Menthylchlorids mit Natrium in alkoholischer Lösung darstellte, siedet bei 169°—170,5° (Berkenheim), 168°—169° (Tolloczko), d. h. bei derselben Temperatur, welche wir oben angegeben haben und welche der Siedetemperatur 167°—168° des Metamenthans nahe steht, welches Knoevenagel[6]) durch Reduction des Metamenthyljodids mit Zinkstaub und Essigsäure erhielt. Nachdem der oben angeführte Versuch uns überzeugte, dass er sich besser zur Darstellung des Hexahydrocymols, als zur Darstellung des Menthyljodids eignet, so führten wir einen weiteren Versuch zur Gewinnung des Jodids der ersten Substanz aus, welcher positive Resultate ergab. Zu diesem Zwecke wurde Menthol mit Jodwasserstoffsäure von angegebener Stärke bei Zimmertemperatur bis zum völligen Verschwinden des Geruches nach Menthol, was ungefähr nach 40 Stunden geschehen war, stehen gelassen. Das erhaltene Reactionsprodukt war schwerer als Wasser; es destillirte bei 18 Mm. Druck vollständig zwischen 124°—126° über. Frisch destillirt ist das Jodid eine ganz farblose schwere Flüssigkeit, mit dem Geruch der Jodide der aliphatischen Reihe.

Sein specifisches Gewicht beträgt

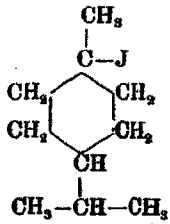
bei 0° = 1,3836
bei 16,5° = 1,3155.

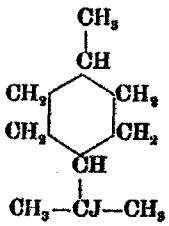
Das Menthyljodid, welches Bouchardat-Lafont[7]) und Berkenheim aus Terpinhydrat durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure bei 100° darstellten, siedet nach Berkenheim's

[1]) Ber. 25, 688; Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. 1892, 185.
[2]) Ber. 27, 1638; Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. 28, 900.
[3]) Ann. Chem. 32, 288.
[4]) Ann. Chem. 250, 143, 358.
[5]) Ber. 29, 314.
[6]) Ann. Chem. 297, 169.
[7]) Jahresbericht d. Chem. 1881, 905.

Angaben bei 30 Mm. Druck zwischen 138°—142° und hat das specifische Gewicht bei 15° = 1,370.

Die Constitution des Terpinhydrats berücksichtigend, glauben wir, dass das Jodid desselben eine andere Constitution haben muss, als das aus dem Menthol erhaltene; für dieses Jodid sind 2 Constitutionsformeln möglich:

I. 

II. 

Tertiäres Carvomenthyljodid.

Wenn dabei wirklich tertiäres Menthyljodid, natürlich durch Isomerisation des zweiten Jodids, erhalten wird, so bedarf das Verhalten der Chlorwasserstoffsäure zu Terpin einer neuen Durchsicht.

Das von Oppenheim[1]) und Berkenheim[2]) erhaltene Menthyljodid siedete bei 30 Mm. Druck bei 140°—143° und hatte das spec. Gew. bei 15° = 1,357. Der Vergleich unseres Jodids mit dem Präparate Berkenheim's ergiebt daher nur sehr geringe Unterschiede im spec. Gewicht. Aller Wahrscheinlichkeit nach hängt dieser Unterschied von Verunreinigungen des von Berkenheim dargestellten Jodids ab. Unser Jodid stimmt aber vollständig, sowohl im Siedepunkt, als auch im spec. Gewicht mit dem Jodid überein, welches wir durch Behandeln des Menthomenthens bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodwasserstoffsäure (von angeführter Stärke) bis zum völligen Verschwinden des Menthengeruches erhielten. Von den anderen Eigenschaften des von uns angeführten Jodids können wir noch hervorheben, dass es sehr kräftig auf feuchtes Silberoxyd reagirt, wobei es in tertiäres Menthomenthol übergeht.

Dieses Verfahren ist viel bequemer und einfacher, als das von Baeyer; dabei wird noch ein viel reineres Präparat erhalten.

---

[1]) Ann. Chem. 120, 351; 130, 176.

[2]) Ber. 25, 696.

So ergab es sich, dass aus dem Menthol, sowohl beim Behandeln mit den Pentahalogenverbindungen des Phosphors, als auch mit den Halogenwasserstoffsäuren, die gleichen Haloïdhydrine erhalten werden, wie beim Behandeln des Menthens mit Halogenwasserstoffsäuren.

Zur Erklärung der Ursachen dieses anormalen Reactionsverlaufes, bei dem aus dem Menthol anstatt des erwarteten sesundären ein tertiärer Ester entsteht, war damals die Annahme ausgesprochen worden, dass wir es im gegebenen Falle mit einer Isomerisation zu thun haben, wie wir eine ganz analoges Beispiel bei der Isomerisation des Methylisopropylcarbinol in Dimethyläthylcarbinol unter gleichen Verhältnissen sehen und wie dieses Wyschnegradsky[1]) und Kondakow[2]) nach gewiesen haben.

Zweitens führten wir an, dass, wenn die Folgerung richtig sei, in ähnlichen Fällen anstatt der Derivate secundärer Alkohole, solche tertiärer entstehen müssten; „. . ., was aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei dem von v. Baeyer (3) erhaltenen Bromid des Carvomenthols (2) [Tetrahydrocarveols] der Fall sein müsste." Diese Voraussetzung wurde vollständig durch die Untersuchung der Derivate des Carvomenthols bestätigt.

Carvomenthol.

Zur Gewinnung des Carvomenthols verfügen wir gegenwärtig über die Methoden von Wallach[3]), v. Baeyer[4]), Semmler[5]), Kondakow-Gorbunow.[6]) Einer Kritik haben wir diese Methoden zur Darstellung des Carvomenthols schon früher[7]) unterzogen und schon damals darauf hingewiesen, dass die Methode von Kondakow und Gorbunow den Vorzug vor den anderen verdient, weil sie die billigste, einfachste und bequemste von allen bis jetzt bekannten ist. Aus diesem Grunde stellten wir für unsere Zwecke das Carvomenthol nach dem zuletzt angegebenen Verfahren dar. Das Links- oder

[1]) Ann. Chem. 190, 338.
[2]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 19, 300.
[3]) Ann. Chem. 277, 130.
[4]) Ber. 26, 822. [5]) Ber. 27, 895.
[6]) Dies. Journ. 56, 248.
[7]) Dies. Journ. 56, 248.

Rechts-Carvon wurde nach Wallach[1]) zu Dihydrocarvon reducirt; dabei wird neben diesem auch Dihydrocarveol erhalten, welches nach dem Verfahren v. Baeyer[2]) in Dihydrocarvon übergeführt und gleichfalls in Arbeit genommen wurde.

Das Dihydrocarvon, welches durch Reduction des Links-Carvons und Oxydation des entsprechenden Dihydrocarveols, welches neben ihm enstanden war, erhalten wurde, hatte folgende Eigenschaften. Es destillirt bei 221°—224°.

Das spec. Gew. beträgt bei 16° = 0,9308.

Sein Brechungsexponent im Pulfrich'schen Apparat ist $n_D = 1{,}47243$.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{16}O$ ∤:	Gefunden:
45,82	45,78.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab

$$\alpha_D = + 17° 27\frac{1}{2}'.$$

Das Dihydrocarvon aus dem Rechts-Carvon mit dem Drehungsvermögen bei 22° + 61° 41′ siedet bei 221°—222°.

Das spec. Gewicht beträgt bei 22° = 0,9269.
Der Brechungsexponent ergab n_D = 1,46998.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{16}O$ ∤:	Gefunden:
45,82	45,80.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:

$$\alpha_D = - 19° 3\frac{1}{2}'.$$

Dieses Dihydrocarvon wird in alkoholischer Lösung mit Natrium sehr leicht zu ganz reinem Dihydrocarveol vom Siedep. 224°—225° reducirt und durch Bromwasserstoffsäure in Petroläther-lösung unter den von Kondakow und Gorbunow angegebenen Bedingungen zu Carvenon isomerisirt. Es geht bei 763 Mm. zum grössten Theil bei 231°—233° und bei 10 Mm. bei 101°—103° über, wobei sowohl das aus dem Links-, als auch das aus dem Rechts-Carvon erhaltene Dihydrocarvon stets einen bei 233°—240° siedenden Theil enthält.

[1]) Ann. Chem. 279, 377.
[2]) Ber. 26, 823.

Nachdem diese sehr bequeme Methode zur Darstellung des Carvenons gefunden war, beschrieben auch Andere Darstellungsmethoden; so zeigte J. Bredt[1]), dass diese Verbindung aus Campher durch Bearbeiten mit Schwefelsäure gewonnen werden kann, wir erhielten es später beim Bearbeiten des Dihydrocarvons mit Ameisensäure.

Wie wir aus der uns soeben zugegangenen Nr. 9 der „Berichte" ersehen, hat es auch August Klages[2]) nach einem gleichen Verfahren des Dihydrocarvon durch Isomerisation wie wir mit Ameisensäure erhalten. Leider führt dieser Verfasser, wie es doch in der Wissenschaft gebräuchlich ist, die Arbeit von Kondakow und Gorbunow nicht an, obgleich dieselbe in deutscher Sprache im Journal f. prakt. Chem. 56, 248 und als Referat[3]) in verschiedenen anderen Zeitschriften abgedruckt war. Aus dieser unseren Arbeit ist ersichtlich, dass die Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon unter Einwirkung von Bromwasserstoffsäure schon von uns nachgewiesen war; über die Einwirkung organischer Säuren war von uns in obigem Artikel mit folgenden Worten im Voraus gesagt worden: „Gegenwärtig wird von uns das Verhalten des Dihydrocarvons, des Carvenons und des Carons zu organischen Säuren und den anderen Halogenwasserstoffsäuren untersucht, und zwar 1. um die isomerisirende Einwirkung letzterer auf erstere Verbindungen festzustellen, 2. behufs Vergleichung der Halogenwasserstoffverbindungen, welche aus denselben erhalten werden, und 3. zur Aufklärung des gegenseitigen Ueberganges des Dihydrocarvons, des Carvenons und des Carons in einander."

Die Abhandlung endet mit folgenden Worten: „Aus dem Vorhergehenden können wir vorläufig den Schluss ziehen, dass das von uns gefundene Verfahren zur Ueberführung des Dihydrocarvons in Tetrahydrocarveol von allen bis jetzt bekannten das billigste, einfachste und bequemste ist." ... Durch einen erstaunlichen Zufall hat Herr Klages[4]) jetzt fast dasselbe wiederholt. „Durch diese leichte und bequeme Art der Um-

[1]) Chemiker-Zeitung 1898, 443.

[2]) Ber. 32, 1519.

[3]) Chem. Centralbl. 1897, II, 362, 1898, I, 105; Bull. soc. chim. 20, 107, 488; Chemiker-Zeitung 1897, I, 512 u. a.

[4]) Ber. 32, 1519.

wandlung von Dihydrocarvon in Carvenon wird die Darstellung des Carvomenthons (? Carvomenthols) wesentlich vereinfacht. Man wird es jetzt mit Vortheil auf diesem Wege bereiten." Auf Grund unserer Citate und des weiter Angeführten möchten wir uns das Arbeitsrecht für die weitere Untersuchung wahren, umsomehr als wir, wie gesagt, das Carvenon vor dem Erscheinen der Arbeit des Hrn. Klages durch Isomerisation des Dihydrocarvons mit Ameisensäure erhalten hatten.

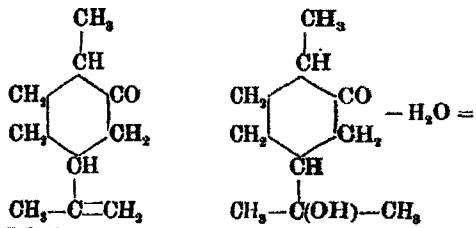
Dazu ist nach unseren Versuchen nicht nothwendig, wasserfreie Ameisensäure zu nehmen, wie Klages es vorschlägt, auch braucht man nicht eine bestimmte Zahl Stunden zu erwärmen, es muss nur bis zum Verschwinden des Geruchs nach Dihydrocarvon erwärmt werden.

Das von uns unter diesen Bedingungen erhaltene Präparat siedet unter 759 Mm. Druck nicht bei 232°, wie es Klages angiebt, sondern bei 232°—235°.

Weiter sucht er, sich auf die kürzlich ausgesprochene Anschauung Tiemann's und Semmler's über die Isomerisation des Dihydrocarvons in Carvenon durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure nach der v. Bayer'schen Methode stützend, diese Isomerisation zu erklären. Als intermediäre Verbindungen lässt er die Bildung des Ameisensäureesters aus Dihydrocarvon zu; dieses gehe dann durch Caron in Carvenon über.

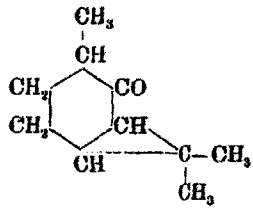
Diese Erklärung hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit und stützt sich theis auf die Untersuchungen von v. Baeyer, Baeyer und Ipatiew; hauptsächlich aber auf die Untersuchungen von Kondakow und Gorbunow.

Die einzelnen Phasen dieser Umwandlungen drücken Semmler und Tiemann[1]) in folgenden Formeln aus:

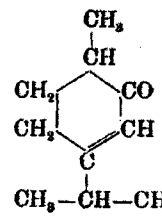


Dihydrocarvon. Oxytetrahydrocarvon.

[1]) Ber. 31, 2898.

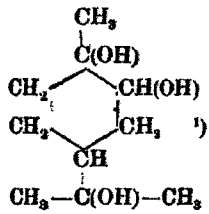


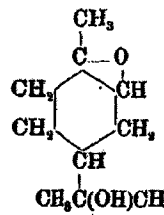
Caron.



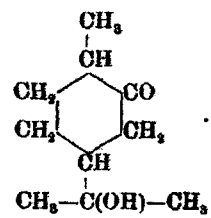
Carvenon.

Diesem analog stellen sie sich auch die Umwandlung des Trioxytetrahydrocymols (Wallach) im Carvenon vor:



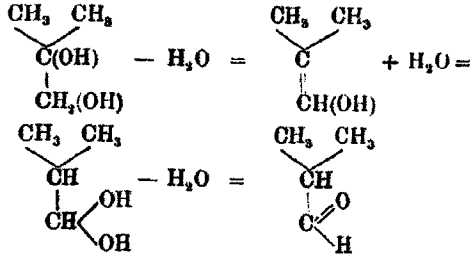


hypothetischer intermediärer Körper



Die letzte dieser Verbindungen geht nach ihrer Meinung wie im erste Falle durch Caron in Carvenon über. Die Thatsachen, welche der Erwägung von Thiemann und Semmler zu Grunde liegen, sind folgende. Nach den Untersuchungen v. Baeyer's[2]) wird allgemein angenommen, dass beim Be-

[1]) Die Isomerisation der secundär-secundären, secundär-tertiären und tertiär-tertiären Glycole in Ketone, (2) primär-primärer, secundär-primärer und tertiär-primärer in Aldehyde, besonders in der aliphatischen Reihe, kann man sich anders vorstellen als Tiemann und Semmler und z. B. die Isomerisation des Isobutylenglycols in Isobuttersäurealdehyd mit folgender Gleichung erklären:



Wenn wir die Bildung von Oxyden, welche Tiemann und Semmler zulassen, anerkennen, so kann man bei der Hydratation wieder zu den Glycolen zurückgelangen.

[2]) Ber. 27, 1915; 28, 1589.

arbeiten des Dihydrocarvons mit Bromwasserstoffsäure nur Bromwasserstoffdihydrocarvon entsteht, obgleich weder Baeyer, noch irgend ein anderer, es in reiner Form erhalten oder seine Gewinnungsmenge procentisch bestimmt hat.

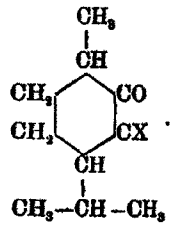
Diese Folgerung als zweifellos richtig annehmend, setzt man weiter voraus, dass beim Abspalten des Bromwasserstoffs aus solch einem Bromderivat reines Caron erhalten wird; dieses Verfahren wird jetzt bekanntlich zur Darstellung des letzteren angewandt. Nachdem aber Kondakow und Gorbunow gezeigt haben, dass beim Behandeln des Dihydrocarvons mit Bromwasserstoff es fast vollständig zu Carvenon umgewandelt wird und nur sehr wenig Bromprodukt giebt — durch dieses Reactionsprodukt wird das Carvenon schwerer als Wasser, diese einzige Eigenschaft veranlasste wahrscheinlich v. Baeyer zur irrigen Annahme, es mit reinem Bromderivat zu thun zu haben — ist ersichtlich, dass nach der Methode v. Baeyer kein reines Caron erhalten werden kann. Die Bildung einer beständigen Bromwasserstoffverbindung des Dihydrocarons wurde zweifelhaft.

Die Ergebnisse der Isomerisation des Dihydrocarvons hatte v. Baeyer in seiner Hand, er hat denselben nur zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Als nämlich v. Baeyer das angebliche Bromwasserstoffdihydrocarvon mit essigsaurem Natron in essigsaurer Lösung zerlegte, erhielt er bekanntlich Dihydrocarvon und Carvenon, beim Zerlegen desselben Produktes mit alkoholischer Kalilauge Caron, wahrscheinlich auch mit einer Beimengung von Dihydrocarvon oder Carvenon, obgleich v. Baeyer es nicht erwähnt. Im ersten Falle konnte v. Baeyer das Carvenon erhalten, weil es sich bei Darstellung des Bromwasserstoffdihydrocarvons gebildet hatte, oder das nicht mit Bromwasserstoff in Reaction getretene Dihydrocarvon isomerisirte sich in der sauren (essigsauren) Lösung zu Carvenon, oder drittens isomerisirte sich das in diesem Falle gebildete Caron zu Carvenon.

Als dann Kondakow und Gorbunow die Umwandlung des Dihydrocarvons in Carvenon durch Einwirkung der Bromwasserstoffsäure nachgewiesen hatten, blieb noch die Beziehung des Dihydrocarvons zu organischen Säuren zu prüfen, um die zweite Folgerung zu controlliren. Dies war der Grund, welcher

uns veranlasste, die Isomerisationsversuche des Dihydrocarvons mit der Ameisensäure auszuführen, und diese gaben uns dann die schon oben angeführten Resultate. Zur Bestätigung der dritten Folgerung werden von uns die entsprechenden Versuche gemacht.

Aus dieser Ursache sind die Grundprincipien, auf welche sich Tiemann, Semmler und jetzt Klages, um die Isomerisation des Dihydrocarvons in Carvenon zu erklären, stützen, unserer Meinung nach, zu wenig stichhaltig. Dann stimmt die Erklärung Tiemann's und Semmler's noch mit anderen bekannten Thatsachen nicht überein. Wenn, wie sie annehmen, das Dihydrocarvon durch das Caron zu Carvenon isomerisirt wird, so müsste das Caron bei der Addition von Bromwasserstoff oder HX eine neue Verbindung eingehen, damit aus ihm das Carvenon entstehe.

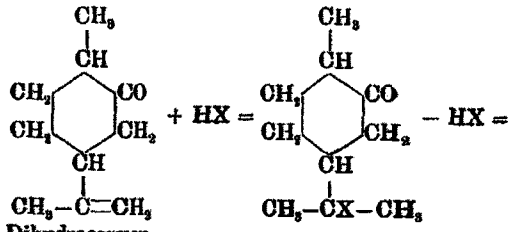


Gerade aus v. Baeyer's[1]) Untersuchungen ist bekannt, dass das Caron sich mit Bromwasserstoff vereinigt, und Bromwasserstoffdihydrocarvon zurückgebildet wird.

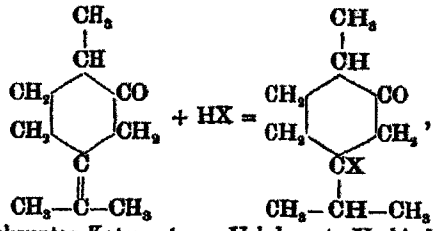
Die Thatsache, dass sich aus Caron durch Bromwasserstoff Bromwasserstoffdihydrocarvon bildet, nicht verneinend, glauben wir doch annehmen zu müssen, dass es kaum ganz glatt eine solche Verbindung gab. Wenn aus dem Caron sich durch Addition der Elemente HX-Derivate bilden würden, bei denen X bei 3 liegt, so würde das eine anormale Abweichung von der allgemein angenommenen Regel der Atomanlagerung bei gesättigten und ungesättigten Verbindungen sein. Oben angeführte Thatsachen veranlassen uns — da noch andere neue fehlen — uns einer anderen Erklärung der Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon zuzuneigen; nach dieser bildet sich als intermediäres Produkt nicht Caron, sondern das bis jetzt noch nicht isolirte

[1]) Ber. 27, 1920.

Keton $\Delta_{4,8}$. Die einzelnen Phasen einer solchen Isomerisation kann man durch folgende Formel illustriren.

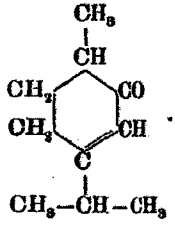


Dihydrocarvon.



Unbekanntes Keton $\Delta_{4,8}$.

Unbekannte Verbindung, welche bei der Addition von HX zum Carvenon erhalten wird, wenn dieses die schon von Bredt und v. Baeyer vorausgesagte Constitution besitzt.



Zur Bestätigung solcher Erklärung und zur Prüfung der Annahme Semmler's und Tiemann's hat die Verbindung, welche Kondakow und Gorbunow[1]) durch Addition des Chlorwasserstoffs mit Dihydrocaron erhalten haben, eine maassgebende Bedeutung, denn diese Verbindung hat bestimmte Eigenschaften und ist ganz rein.[2]) Durch Zerlegen dieses Produktes mit alkoholischer Kalilauge erhielten sie absolut reines

[1] Dies. Journ. 56, 248.

[2]) Wir rechnen darauf, aus dieser Verbindung beim Bearbeiten mit feuchtem Silberoxyd Oxytetrahydrocarvon zu erhalten.

Caron; dadurch wurde eine neue und sehr werthvolle Methode zur Darstellung des letzteren in beliebig grossen Mengen gegeben.[1]) Dieses Chlorwasserstoffdihydrocarvon hat thatsächlich „fundamentale Bedeutung für die Ermittlung" nicht nur des Caron-, wie v. Baeyer[2]) seiner Zeit schrieb, sondern auch des Carvenon-Charakters; aber jetzt gewinnt es noch mehr an Werth für die Aufklärung der gemeinsamen Umwandlungen des Dihydrocarvons, Carons und Carvenons.

Wenn wirklich die Chlorwasserstoffverbindung des Dihydrocarvons identisch mit der Chlorwasserstoffverbindung des Carons wäre, so würde nochmals die Constitution des letzteren, welche von Wagner vorausgesagt und jetzt nach den Untersuchungen v. Baeyer's angenommen wird, bestätigt werden. Das schliesst aber nicht die Addition der Chlorwasserstoffsäure an das Caron in anderer Richtung, unter Anderm das Auseinandertreten des Trimethylenringes, aus; als Resultat müssten dann Metacymolderivate entstehen.

Sollte bei der Addition des Chlorwasserstoffs zum Carvenon eine von dem Chlorwasserstoffdihydrocarvon verschiedene Verbindung erhalten werden, so könnte man eine Doppelbindungsstelle im Carvenon annehmen, folglich würde sich daraus die Constitution, die Baeyer voraussetzte und die Semmler und Tiemann bei Oxydation des Carvenons fanden, positiv oder negativ bestätigen.

Wegen dieser eben geäusserten Annahme hielten wir es für sehr wichtig, die Beziehungen des Carvenons zum Chlorwasserstoff zu untersuchen. Anfangs bearbeiteten wir das Carvenon bei Zimmertemperatur mit bei -10^0 gesättigter Salzsäure. Nach 24 Stunden war das Carvenon noch unverändert. Darauf bearbeiteten wir es unter denselben Bedingungen, wie beim Chlorwasserstoffdihydrocarvon mit Chlorwasserstoff-Essigsäure. Die Untersuchung dieser, nach dreitägigem Stehen erhaltenen Reactionsprodukte zeigte, dass das Carvenon, obgleich es sich mit dem Chlorwasserstoff vereinigt hatte, nicht ganz in Reaction getreten war; bei der Destillation des Reactionsproduktes bei 15 Mm. Druck bekamen wir einen Theil, der den

[1]) Die Reduction des Carons wird jetzt bei uns ausgeführt.
[2]) Ber. 28, 1589.

Siedepunkt des Carvenons besass, und nur wenige Tropfen einer hochsiedenden, chlorhaltigen Verbindung.

Auch hier müssen wir das von Kondakow und Gorbunow beim Arbeiten mit Bromwasserstoff Gefundene bestätigen. Wir müssen noch hinzufügen, dass das Bromprodukt, welches aus dem Carvenon erhalten wird, nach unseren Beobachtungen nicht mit feuchtem Silberoxyd reagirt, dieses spricht auch nicht für die tertiäre Lagerung des Bromatoms. Jetzt bleiben uns nicht wenige Versuche zur Bestätigung unserer in allgemeinen Zügen angedeuteten Annahmen.

Zum Carvenon zurückkehrend, müssen wir darauf hinweisen, dass es nach Kondakow und Gorbunow später von Tiemann und Semmler[1]) zur Aufklärung der Constitution nach dem v. Baeyer'schen Verfahren, und dann von Brühl[2]) zur Untersuchung einiger physikalischer Eigenschaften dargestellt worden ist.

Wenn wir die Eigenschaften dieses nach verschiedenen Methoden erhaltenen Körpers vergleichen, so sehen wir, dass sie fast alle gleich sind.

Das spec. Gew. nach Wallach ist bei 20° = 0,9290.
Nach Kondakow und Gorbunow bei 20° = 0,9210.
Nach Brühl bei 20° = 0,9263.

Der Brechungsexponent für Natriumlicht ist:
Nach Wallach n_D = 1,48197.
Nach Kondakow und Grobunow n_D = 1,47664.
Nach Brühl n_D = 1,48377.

Molekularrefraction.
Nach Wallach = 46,64.
Nach Kondakow und Gorbunow = 46,76.
Nach Brühl = 46,89.

Das Carvenon mit den beschriebenen Eigenschaften diente zur Bereitung des Carvomenthols. Zu diesem Zwecke wurde es nach dem Verfahren von Wallach[3]) zu Carvomenthol reducirt. Der Alkohol wurde von uns öfters in grossen Mengen dargestellt; er siedet bei 762 Mm. Druck zum grössten Theil zwischen 220°—221°, obgleich sich auch bis 240° siedende Fractionen ergaben; sein spec. Gew. betrug bei 20,2° = 0,9070.

[1]) Ber. 31, 2890. [2]) Ber. 32, 1222.
[3]) Ann. Chem. 277, 107.

Der Brechungsexponent im Pulfrich'schen Apparate für Natriumlicht ist $n_D = 1{,}4672$.

Molekularrefraction.

Berechnet nach der Formel von Lorentz und nach Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{19}OH$:	Gefunden:
47,55	47,49.

Folglich ist, mit Ausnahme einiger kleiner Differenzen im Siedepunkt, das nach dem Verfahren von Kondakow und Gorbunow erhaltene Carvomenthol in seinen übrigen Eigenschaften dem Carvomenthol, welches Wallach, Baeyer und Semmler erhalten haben, gleich.

Da das auf oben angeführte Weise dargestellte und nur durch fractionirte Destillation gereinigte Carvomenthol eine noch unbekannte Beimengung enthält, so muss es zur gänzlichen Reinigung, wie von den früheren Forschern angegeben wird, durch Oxydation in Tetrahydrocaron übergeführt werden, dieses Keton wird dann wieder durch Reduction in den Alkohol umgewandelt. Aus diesem Grunde hielten auch wir dieses Verfahren ein, es kam uns aber sehr theuer zu stehen. Bei der Oxydation des Carvomenthols zum entsprechenden Keton bemerkten wir, dass die Oxydation nicht so rasch vor sich geht, wie es Wallach angiebt[1]), sowie, dass sie mit grossen Verlusten verknüpft ist; diese Verluste wird wahrscheinlich auch Wallach gehabt haben, obgleich er sie nicht erwähnt. Die bei der Oxydation mit Chromsäure erhaltenen Reactionsprodukte sind uns nicht verloren gegangen, wir haben sie untersucht und gedenken darüber an anderer Stelle zu berichten. Das Tetrahydrocaron, welches wir auf angeführte Art erhielten, wurde in die Bisulfitverbindung übergeführt und gereinigt, bei der Reduction wurde reines Carvomenthol vom Siedepunkt 220° erhalten; das spec. Gew. war bei 23° = 0,9010.

Der Brechungsexponent im Apparate Pulfrich's ist $n_D = 1{,}4696$.

Molekularrefraction.

Berechnet nach der Lorentz'schen Formel und Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{19}OH$:	Gefunden:
47,55	47,58.

[1]) Ann. Chem. 277, 133.

Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit dem oben angeführten Carvomenthol, erhalten aus dem Carvenon, zeigt sich, dass dieses letztere, wenn es überhaupt Verunreinigungen enthält, diese nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein können.

Ausser den angeführten Eigenschaften müssen wir noch angeben, dass das Carvomenthol verschiedene optische Aktivität besitzt, wir hatten Präparate, die links und rechts drehten, auch optisch inaktiv waren. So hatte das Carvomenthol aus Links-Carvon das spec. Gewicht $d\,20^0/4^0 = 0{,}9055$, das Drehunngsvermögen $\alpha_D = -3^0\,32'$. Das Carvomenthol aus Rechts-Carvon mit dem Drehungsvermögen $\alpha_D = -19^0\,3^1/_2{}'$ hat das spec. Gewicht $d\,20^0/4^0 = 0{,}9080$, den Brechungsexponenten $n_D = 1{,}4690$, die Molekularrefraction 47,68 und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 0$.

Das Tetrahydrocaron, welches bei der Oxydation des ersten Carvomenthols erhalten wurde, siedete bei 220°, das spec. Gew. war $d\,19^0/4^0 = 0{,}9020$.

Der Brechungsexponent war 1,45529.
Die Molekularrefraction 46,24 anstatt 46,21.
Das Drehungsvermögen $\alpha_D = -2^0\,1^1/_2{}'$.

Das aus diesem Tetrahydrocaron durch Reduction gewonnene Carvomenthol besass den Siedepunkt 220°.

Das spec. Gew. war $d\,23^0/4^0 = 0{,}8900$.
Der Brechungsexponent $n_D = 1{,}46296$.
Die Molekularrefraction 47,58 anstatt 47,55.
Das Drehungsvermögen $\alpha_D = +1^0\,22'$.

Ausserdem ergab es sich, dass die optisch aktiven Carvomenthole optisch aktive Derivate gaben, aus den optisch inaktiven wurden optisch inaktive Derivate erhalten.

Weil nur wenige Derivate des Carvomenthols bekannt sind, so untersuchten wir einige derselben.

Essigsäureester des Carvomenthols.

Dieser Ester wurde im Verlauf von 4 Stunden durch Erwärmen des *r*-Carvomenthols mit Essigsäureanhydrid bei 150° in eingeschmolzenen Röhren erhalten. Der Ester geht bei 761 Mm. Druck bei 235°—238°, bei 11 Mm. Druck bei 105°—107° über; er ist ganz farblos, ziemlich leicht beweglich und hat einen schwachen Obstgeruch. Das spec. Gew. beträgt $d\,22^0/4^0 = 0{,}9280$. Der Brechungsexponent in Pulfrich's Apparat war $n_D = 1{,}45079$.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{19}OCOCH_3$:	Gefunden:
57,11.	R = 57.42,

Die Polarisationsbestimmungen gaben in Laurent's Apparate $[\alpha]_D = + 4° 7'$.

Elementaranalysen:

Gefunden:	Berechnet:
C = 73,12	72,72
H = 10,95	11,11.

Carvomenthylchlorid.

Zur Gewinnung dieses Esters wurde das optisch inaktive Carvomenthol im Verlauf von 5 Stunden mit bei 0° gesättigter Salzsäure in eingeschmolzenen Röhren bei 160° erhitzt. Das auf diese Weise erhaltene Carvomenthylchlorid ist farblos und hat den Geruch des Menthylchlorids. Bei 15 Mm. Druck siedet es bei 90°—95°, bei 9 Mm. Druck bei 82°—85° und ist optisch inaktiv. Das spec. Gew. $d\ 21°/4° = 0{,}9450$. Der Brechungsexponent im Apparat Pulfrich's in Natronlicht bei 21° ist gleich $n_D = 1{,}46534$.

Molekularrefraction.

Berechnet nach der Formel Lorentz und Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{19}Cl$:	Gefunden:
50.98	50,48.

Die Chlorbestimmung nach Carius gab

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{19}Cl$
Cl, 20,02	20,32.

Carvomenthylbromid.

Dieses Bromid war von Baeyer [1]) durch 2stündiges Erwärmen des Tetrahydrocarveols auf dem Wasserbade mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure erhalten, seine Eigenschaften aber nicht beschrieben worden. Von uns wurde es durch fünfstündiges Erwärmen des Carvomenthols bei 150° mit bei $-10°$ gesättigter Bromwasserstoffsäure dargestellt.

Es ist farblos und besitzt den Geruch von Menthylbromid. Bei 10 Mm. Druck destillirt es zwischen 95°—99°. Das spec. Gew. beträgt $d\ 21°/21° = 1{,}1870$. Der Brechungsexponent ist bei 21° $n_D = 1{,}49060$.

[1]) Ber. **26**, 824.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{19}Br$:	Gefunden:
58,91	58,39.

Die Brombestimmung ergab:

Berechnet für $C_{10}H_{19}Br$:	Gefunden: I.	II.
Br 36,53 %	37,77,	37,27 %.

Diese Differenz hängt wahrscheinlich von dem Bromgehalt des Bromwasserstoffs ab, obgleich er nur schwach gefärbt und durch Durchleiten durch eine Eisenbromürlösung gereinigt war.

Carvomenthen.

Dieser Kohlenwasserstoff war zuerst von Baeyer[1]) durch Zerlegung des Carvomenthylbromids mit Chinolin und Reduction des Limonendijodhydrats mit Zinkstaub in Essigsäure bereitet worden. Später erhielt ihn Wallach[2]) bei einstündigem Erwärmen des Carvomenthols mit Kaliumbisulfat bei 200°. Von seinen Eigenschaften ist nur die Siedetemperatur bestimmt worden; sowohl Wallach als Baeyer fanden dieselbe bei 175°—176°.

Den Kohlenwasserstoff versuchten wir zuerst aus dem Carvomenthylchlorid nach dem Baeyer'schen Verfahren durch Erwärmen mit Chinolin zu erhalten, da aber der grösste Theil des Chlorids sogar bei lange andauerndem Kochen unzerlegt bleibt, so stellten wir ihn für unsere späteren Versuche durch Zerlegen des Carvomenthylchlorids oder Bromids mit concentrirter alkoholischer Kalilauge in Einschmelzröhren bei 170°—180° durch 5—7stündiges Erwärmen dar. Es ist nicht überflüssig, zu bemerken, dass, wie es scheint, die Chloride, sogar der tertiären hydroaromatischen Alkohole, wie es schon Kondakow[3]) beim Menthylchlorid gezeigt hat und wie wir uns beim Carvomenthylchlorid überzeugen konnten, sich schwer und nicht ganz durch Anilin und Chinolin zerlegen lassen, daher eignen sich diese Alkalien wahrscheinlich nur zum Zerlegen der Bromide und Jodide. Was die Anwendung der alkoholischen Aetzkali-

[1]) Ber. 26, 824.
[2]) Ann. Chem. 277, 130.
[3]) Ber. 28, 1619.

lösungen in solchen Fällen anstatt des Anilins oder Chinolins anbelangt, so wird das in diesem Falle kaum irgend welche Unbequemlichkeit verursachen, da es doch unwahrscheinlich ist, dass bei dieser Gelegenheit eine nachtheilige, z. B. isomerisirende Wirkung auf die erhaltenen Verbindungen sich geltend machen könnte. Es ist vielmehr zu erwarten, dass eine Nebenwirkung beim Gebrauch des Chinolins oder Anilins[1]) eintritt; diese Alkalien verändern sich sehr stark bei andauerndem Kochen, wie es z. B. bei der Zerlegung von Chlor-, Brom- und Jodmenthyl und Carvomenthyl der Fall ist. Aus angeführten Gründen haben wir sehr oft das Carvomenthen durch Zerlegen der Brom- oder Chlorverbindung mit alkoholischer Kalilauge unter angeführten Bedingungen erhalten. Das so dargestellte absolut chlorfreie Carvomenthen wurde nach wiederholtem Fractioniren über metallischem Natrium bei 750 Mm. Druck in zwei Fractionen zerlegt, die grösste, ungefähr $^9/_{10}$ der ganzen Menge, siedete bei 172°—174,5°, der kleinere Theil bei 174,5° bis 178°, wir hatten mithin nicht, wie Baeyer und Wallach, ein Carvomenthen von dem beständigen Siedep. 175°—176°. Wir sind geneigt, diesen Unterschied dem zuzuschreiben, dass diese Forscher wahrscheinlich die mittlere Fraction des Carvomenthens nahmen und sowohl die höhere als auch die niedere abschieden; nebenbei gesagt scheint mir dieses aus der Stelle in Wallach's Mittheilung[2]) ersichtlich zu sein: . . . „so erhält man ein Oel, das in der Hauptmenge bei 175°—176° siedet und aus einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ besteht" . . .

Das von uns erhaltene Carvomenthen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von einem dem Menthomenthen ähnlichen Geruch, an der Luft verändert es sich, es reagirt leicht mit Kaliumpermanganat und Brom.

Untersuchung des Carvomenthens vom Siedepunkt 172°—174,5°.

Das spec. Gew. des Carvomenthens aus *l*-Carvomenthol vom obenangeführtem Siedepunkt war $16,5°/4° = 0,8230$.

Der Brechungsexponent in Pulfrich's Apparat im Natronlicht gab $n_D = 1,45979$.

---

[1]) Ann. Chem. 302, 376. [2]) Ann. Chem. 277, 132.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{18}$ ╪:	Gefunden:
45,64	45,68.

Elementaranalyse.

Berechnet für $C_{10}H_{18}$:	Gefunden:	
C = 86,95	86,52	86,79
H = 13,04	13,00	13,08.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens in Laurent's Apparat gab $[\alpha]_D = -2° 4'$.

Beim Vergleichen der Eigenschaften des Carvomenthens mit den Eigenschaften des m-Menthomenthens Knovenagel's[1]) zeigen sich nur sehr unbedeutende Unterschiede.

Untersuchung des Carvomenthens vom Siedepunkt 174,5°—178°.

Diese Fraction des Carvomenthens unterscheidet sich weder in seinen physikalischen — mit Ausnahme des Drehungswinkels — noch chemischen Eigenschaften von der ersten soeben beschriebenen Fraction. So wurde das spec. Gew. bestimmt bei $19°/4° = 0{,}8230$. Der Brechungsexponent gab $n_D = 1{,}46108$.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{18}$ ╪:	Gefunden:
45,64	45,89.

Das Drehungsvermögen war gleich $[\alpha]_D = 1° 28'$.

Chlorwasserstoffcarvomenthen.

Dieses wurde durch Erwärmen des Carvomenthens mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 160° in der Dauer von 5 Stunden erhalten. Die erhaltene Chlorwasserstoffverbindung siedet bei 18 Mm. Druck bei 90°—98° und bei 16 Mm. Druck bei 89°—95°.

Das spec. Gew. war $19°/4° = 0{,}9390$.

Der Brechungsexponent in Pulfrich's Apparat bei 19° $n_D = 1{,}464941$.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{19}Cl$:	Gefunden:
50,96	50,95.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab $[\alpha]_D = -1° 22'$.

[1]) Ann. Chem. 297, 173.

Aus den angeführten Daten ist ersichtlich, dass das Chlorwasserstoffcarvomenthen identisch ist mit dem Carvomenthylchlorid, mit Ausnahme des Drehungsvermögens.

Bromwasserstoffcarvomenthen.

Aus den Untersuchungen Baeyer's[1]) ist bekannt, dass das Carvomenthen sich schon in der Kälte in Essigsäurelösung mit Brom- und Jodwasserstoff verbindet und tertiäre Verbindungen giebt. Diese wurden durch den Essigsäureester in tertiäres Carvomenthol verwandelt. Bei Darstellung dieser Essigsäureester beobachtete Baeyer, dass nur die Hälfte des Bromids oder Jodids in den Ester umgewandelt wird, die andere Hälfte geht in Carvomenthen über. Aus den Untersuchungen Baeyer's ist aber nicht ersichtlich, warum diese Hälfte des Kohlenwasserstoffs zurückerhalten wird, ob darum, weil bei der Esterbildung aus den Jodiden und Bromiden Halogenwasserstoff abgespalten wird, wie es oft bei den tertiären Derivaten geschieht, oder ob ein Theil des Menthens und Carvomenthens unter der Bedingung, unter welcher Baeyer seine Jodide und Bromide erhielt, gar nicht in Reaction ging.

Da wir theils diesen Umstand berücksichtigten, theils auch im gegebenen Falle die Einheitlichkeit der Bedingung, die wir bei der Darstellung der Halogenhydrinen des Menthols und Carvomenthols beobachteten, in allen Fällen einhalten wollten, so bereiteten wir das Bromwasserstoffcarvomenthen durch Erwärmen des inactiven Carvomenthens mit bei 10° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Verlauf von 5 Stunden auf 160°—170° in Einschmelzröhren. Das Bromid siedet bei 10 Mm. Druck bei 92°—98°.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab bei $20{,}5^0/4^0 = 1{,}1620$. Brechungsexponent in Pulfrich's Apparat in Natriumlicht bei $20{,}5^0$ $n_D = 1{,}48822$.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{19}Br$:	Gefunden:
53,91	54,27.

Die Brombestimmung gab Folgendes.

Berechnet für $C_{10}H_{19}Br$:	Gefunden:
Br 36,53	36,45 %.

[1]) Ber. 26, 2270.

Das Bromid dreht fast gar nicht die Polarisationsebene. Wenn wir die Eigenschaften des Carvomenthylbromids mit dem eben erhaltenen Bromwasserstoffcarvomenthen vergleichen, so sehen wir, dass sie beide unter einander gleich sind und wahrscheinlich dem tertiären Carvomenthol entsprechen, natürlich ist dabei auch eine Beimengung des secundären Bromids nicht ausgeschlossen. Die Gegenwart des letzteren muss aus folgenden Ursachen angenommen werden. Da der Siedepunkt des Carvomenthens unbeständig war und dabei doch keine Beimengen zu finden waren, so müssen in ihm zwei Isomere angenommen werden, das eine Δ_1, das andere Δ_2. Das erste giebt beim Addiren des Bromwasserstoffs vornehmlich das tertiäre Carvomenthylbromid, das zweite nur das secundäre. [Die Umwandlung des zweiten Carvomenthens in Menthomenthen ist auch annehmbar.] Wenn von Wagner[1]) trotz der sehr beständigen Siedepunkttemperatur und trotz der Untersuchung Tolloczko's[2]) im Menthomenthen zwei Isomere zugelassen werden, so ist es wahrscheinlicher, im Carvomenthen zwei Isomere anzunehmen; wir hoffen dieses in kürzester Zeit bestätigen zu können.

Carvomenthen aus Bromwasserstoffcarvomenthen.

Von Baeyer[3]) wurde gezeigt, dass beim Zerlegen des Bromwasserstoffcarvomenthens mit Chinolin Carvomenthen vom Siedepunkt 174,5° entsteht. Zur Controlle dieser Angabe zerlegten wir das Bromwasserstoffcarvomenthen unter oben angeführten Bedingungen und erhielten einen Kohlenwasserstoff von der Siedetemperatur 172°—175°.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab $d\,20°/4° = 0{,}8230$. Der Brechungsexponent war $n_D = 1{,}45959$.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen für $C_{10}H_{18}$ F_j	Gefunden:
45,64	45,69.

Der Drehungswinkel war $[\alpha]_D = 0° 23'$.

Wir erhielten also auch hier nicht ein Carvomenthen von dem constanten Siedepunkt, den Baeyer angiebt. Ausser der

[1]) l. c. [2]) l. c. [3]) Ber. 26. 2270.

Darstellung der Halogenhydrine des Carvomenthens haben wir noch das Verhalten dieser zu feuchtem Silberoxyd geprüft. Beim Bearbeiten des Carvomenthylchlorids und -bromids, sowohl aus dem Carvomenthol, als auch aus dem Carvomenthen gewonnen, erhält man mit feuchtem Silberoxyd bei Zimmertemperatur neben tertiärem Carvomenthol in geringer Menge noch einen anderen Körper; dieser krystallisirt in gut ausgebildeten feinen Nadeln, ist sehr wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht in Aethyl- und Methylalkohol und Essigsäure. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt er bei 101°—102°. Bei der Elementaranalyse fanden wir Folgendes:

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{22}O_3$:
C 62,41	63,15 %.
H 12,71	11,88 „.

Die Molekularbestimmung nach Raoult im Beckmann'schen Apparat in Essigsäurelösung gab, weil die Quantität eine zu geringe war, keine bestimmten Resultate; sobald wir im Besitz einer genügenden Menge der Substanz sein werden, werden wir uns mit der Untersuchung dieser Körper eingehend beschäftigen.

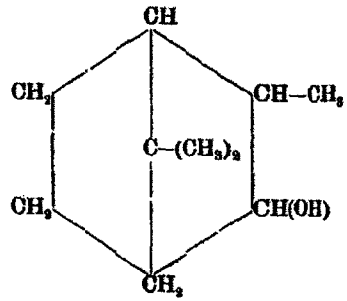
So hat sich die Voraussetzung, welche Kondakow[1]) vor 5 Jahren aussprach, dass das Carvomenthol ähnlich dem Menthomenthol in Folge Isomerisation unter Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors und der Halogenwasserstoffsäuren anstatt secundäre tertiäre Derivate geben wird, völlig bestätigt.

Es blieb also noch nachzuweisen, ob solche Isomerisation auch durch Einwirkung organischer Säuren und auch bei Darstellung gemischter Aether aus den secundären Derivaten des Menthols und Carvomenthols entständen, und ob man überhaupt und auf welche Weise secundäre Halogenverbindungen, die den secundären Alkoholen entsprächen, erhalten könnte.

Was die Erklärung anbelangt, welche damals Kondakow zur Klarstellung dieser Thatsachen gab, so wird dieselbe jetzt zur allgemeinen Gesetzmässigkeit, welcher sich nicht nur alle secundären hydroaromatischen Alkohole der gesättigten,

[1]) Kondakow, Ber. 28, 1621.

sondern wahrscheinlich auch der ungesättigten Reihe mit der Atomgruppirung —CHR—CH(OH)— unterordnen; d. h. bei Alkoholen, bei welchen neben der secundären Alkoholgruppe sich noch eine Methylengruppe befindet, in welcher ein Wasserstoffatom durch irgend ein Radical ersetzt ist. Nach dieser Regel ist zu erwarten, dass der Fenchylalkohol[1]), wenn die Formel, welche Wallach[2]) ihm zuschreibt, richtig ist, sich ähnlich dem Menthol und Carvomenthol isomerisiren muss.



Daher müssen das Fenchylchlorid und das Chlorwasserstofffenchen, welche von Wallach erhalten wurden, ebenso auch ihre anderen Halogenderivate identisch sein und dem tertiären Fenchylalkohol entsprechen.

Die Untersuchungen über diese Verbindungen sind schon in unserem Laboratorium begonnen.

Man kann voraussetzen, und es sind auch Wahrscheinlichkeiten dafür vorhanden, dass sich die zwei- und mehrwerthigen hydroaromatischen Alkohole derselben Regel unterwerfen. In wie weit unsere Annahme richtig ist, werden weitere Untersuchungen, die wir in angegebener Richtung führen, zeigen.

Jurjew, 15./27. Juni 1899.

---

[1]) Dieser Alkohol kann beim Auseinandertreten der Diagonalbindung Derivate geben, die dem Ortho- und Metacymol entsprechen.

[2]) Ann. Chem. **263**, 129; **269**, 326—369; **272**, 102; **275**, 157; **284**, 324; **300**, 294; **302**, 271.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XXXV. Ueber Lilienfeld's Peptonsynthese;

von

Dr. M. Klimmer.

Auf keinem Gebiet der gesammten physiologischen Chemie ist jemals so andauernd eifrig und fleissig gearbeitet worden, wie auf dem der Constitution der Eiweisskörper. Die unzähligen analytischen Untersuchungen haben die Molekularstructur der wahren Eiweisskörper bisher aber ebensowenig aufzuklären vermocht, als die bescheidenen Versuche der Eiweisssynthese. Letzterer Weg ist wiederholt, so unter anderen von Grimaux, Schützenberger, Pickering und Lilienfeld betreten worden. Pickering bemühte sich vergeblich, durch Condensation freier Amidosäuren, Grimaux von Amidosäureestern, Schützenberger von Leucinen und Leuceïnen mit Harnstoff das erhoffte Ziel zu erreichen. Die erhaltenen synthetischen Produkte zeigten nur ganz entfernte Aehnlichkeit mit Eiweisskörpern. Keinen grösseren Erfolg hatte Lilienfeld bei seiner im Jahre 1894 ausgeführten Condensation des Aethylesters der Amidoessigsäure mit den gleichen Estern des Leucins und Tyrosins[1]), von der er in einem späteren Artikel selbst sagt, dass sie „im allerbesten Falle nur als ein schüchterner Versuch zur Lösung des Problems (der Eiweisssynthese) betrachtet werden kann." Im letzten Jahre ist Lilienfeld von neuem mit einem anderen Verfahren der Eiweisssynthese wiederholt an die Oeffentlichkeit getreten. Bei dem grossen Interesse, welches die synthetische Darstellung von Eiweisskörpern in den weitesten Kreisen findet, halte ich es für angezeigt, näher auf die Lilienfeld'sche Synthese einzugehen und seine Angaben über das Condensationsprodukt zu berichtigen.

Das Lilienfeld'sche Verfahren beruht auf einer Condensation von Phenol und Amidoessigsäure mit Hülfe

[1]) Lilienfeld, Du Bois-Reymond's Archiv 1894.

von Phosphoroxychlorid.[1]) In einer später erschienenen Abhandlung[2]) giebt Lilienfeld an, dass anstatt Glykokoll auch Asparagin und Paraamidobenzoësäure und für Phosphoroxychlorid glasige Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure zur Peptonsynthese benutzt werden können. Endlich geht aus den patent-technischen Mittheilungen der Cöthner Chemiker-Zeitung[3]) hervor, dass als Condensationsmittel auch Phosphorpentachlorid, Phosphorsulfochlorid und Phosphorpentoxyd Anwendung finden können. Beide Condensationsprodukte, sowohl das aus Phenol und Amidoessigsäure, als auch jenes aus Phenol, p-Amidobenzoësäure und Asparagin, sollen nach Lilienfeld „mit voller Sicherheit" als synthetisches Pepton bezw. Peptonchlorhydrat anzusprechen sein.

Die Veröffentlichungen Lilienfeld's über seine vermeintliche Entdeckung der Peptonsynthese haben vielfach in den Tagesblättern einen Widerhall gefunden; von der Fachlitteratur sind diese jedoch meist mit Stillschweigen übergangen worden. Das Lilienfeld'sche Verfahren dürfte somit ungeprüft und zumeist unbekannt geblieben sein. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. E. von Meyer, dem ich auch an dieser Stelle für die freundliche Förderung und Unterstützung bei der Bearbeitung meinen besten Dank ausspreche, habe ich die Angaben Lilienfeld's theilweise nachgeprüft und durch im Folgenden berichtete Spaltungsversuche mit dem Lilienfeld'schen Condensationsprodukte die Nichtigkeit der Lilienfeld'schen Annahme dargelegt.

Das zu meinen Untersuchungen benutzte Condensationsprodukt habe ich genau nach der Lilienfeld'schen Vorschrift in folgender Weise hergestellt:

In geschmolzenes Phenol wird die gleiche Menge fein gepulvertes Glykokoll eingetragen und durch Schütteln möglichst gleichmässig in der Schmelze vertheilt. Hierzu giebt man die sechsfache Quantität Phosphor-

[1]) Oesterreichische Chemiker-Zeitung, Wien 1899, 2. Jahrgang, neue Folge. Nr. 3. S. 66. Ueber die Synthese peptonartiger Körper von Dr. L. Lilienfeld. Vortrag, gehalten in Section II C des III. internation. Congresses für angew. Chemie in Wien.

[2]) Das. S. 69.

[3]) Chemiker-Zeitung, Cöthen 1899. 23. Bd. S. 89 u. 589.

oxychlorid und erhitzt das Gemisch über freier Flamme. Schon nach kurzem Erhitzen soll nach Lilienfeld das Gemisch die Biuretreaction geben. Das Erhitzen soll so lange fortgesetzt werden, als die Intensität genannter Reaction zunimmt, bezw. bis eine leichte Bräunung des Gemisches eintritt. Nach dem Erkalten wird unter fortwährender Kühlung das 4—5fache Volum absoluten Alkohols hinzugegeben, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Aus der erhaltenen und filtrirten alkoholischen Lösung werden durch Zusatz einer 2—3fachen Aethermenge klebrige Flocken ausgefällt, welche sich bald in eine ölige, gelbbraune Masse umwandeln. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether erhält man gelbliche Flocken, welche stabilere Eigenschaften zeigen, und welche auf einem Filter gesammelt werden können. Diese Flocken sind nach Lilienfeld Peptonchlorhydrat. Dasselbe wird nach der Paal'schen[1]) Methode mit Hülfe von schwefelsaurem Silber in das entsprechende Sulfat übergeführt, das überschüssige schwefelsaure Silber mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Peptonsulfat durch vorsichtigen Zusatz von Baryumhydrat zerlegt. Das freie Pepton wird mit Alkohol und wenig Aether in gelblichen Gerinnseln gefällt.

Das synthetische Peptonchlorhydrat Lilienfeld's soll alle physikalische und chemische Eigenschaften des Albuminpeptonchlorhydrats, das freie Condensationsprodukt jene des Eiweisspeptons zeigen. Eine Elementaranalyse des Chlorhydrats hat Lilienfeld nicht vorgenommen. Von seinem Pepton giebt er an, dass es

C — 47,838 %
H — 6,7 %
N — 18,98 %
O — 26,482 % enthält.

Nach den bahnbrechenden Untersuchungen Paal's[1]) zeigt das Albuminpepton folgende Zusammensetzung:

C — 49 %
H — 7,3 %
N — 14,7—15,3 %.

Die procentische und selbst die elementare Zusammensetzung der Peptone ist z. Z. noch derart wenig sicher bekannt, dass weder aus obigen Zahlenwerthen noch aus der aus der Synthese sich ergebenden Thatsache, dass das Lilienfeld'sche Pepton schwefelfrei ist[2]), irgend welche Schlüsse gezogen werden können.

[1]) Paal, Ber. 27, 1827.

[2]) Bekanntlich sollen nach Fränkel (Zur Kenntniss der Zerfallsprodukte des Eiweisses bei peptischer und tryptischer Verdauung. Wien 1896) und Schrötter (Monatshefte f. Chemie 14. u. 16. Bd.; Zeitschr. f. phys. Chemie 26, 338), entgegen der bisherigen Annahme, alle Peptone schwefelfrei sein.

Nach meinen Untersuchungen hat das Lilienfeld'sche sogen. synthetische Pepton mit dem Leimpepton, sowie den Endprodukten der Verdauung wahren, nativen Eiweisses, soweit dieselben noch als Eiweisskörper anzusehen sind, nichts gemein und zwar aus folgenden Gründen:

1. A priori erscheint es im höchsten Maasse unwahrscheinlich, dass bei der Condensation von Phenol und Amidoessigsäure Pepton entstehen soll, da Pepton durch Aufspaltung bisher niemals auch nur annähernd quantitativ in die beiden Componenten des Lilienfeld'schen Produktes zerlegt werden konnte.

2. zeigt das Condensationsprodukt entgegen den Angaben Lilienfeld's eine wichtige Peptonreaction, die Biuretprobe, nicht. [1])

3. ist das Condensationsprodukt leicht wieder in seine beiden Componenten zu zerlegen.

Das zu den Spaltungsversuchen benutzte synthetische salzsaure Produkt habe ich nach der Lilienfeld'schen Vorschrift hergestellt und zunächst durch Umkrystallisiren gereinigt. Zu diesem Zwecke habe ich über die alkoholische Lösung des Condensationsproduktes die dreifache Aethermenge vorsichtig geschichtet. Nach tagelangem Stehen erfolgte allmählich in Folge Diffusion eine Mischung beider Flüssigkeiten und eine Ausscheidung des Lilienfeld'schen salzsauren Peptons in Form sehr langer, dünner, seideglänzender, weisser Nadeln. [2])

---

[1]) Die widersprechende diesbezügliche Angabe Lilienfeld's kann ich zunächst nicht hinreichend erklären. Es ist wohl kaum anzunehmen, dass die beim Anstellen der Biuretreaction mit dem ungereinigten Condensationsgemisch auf Zusatz von wenig Natronlauge zunächst auftretenden, auf der Flüssigkeit schwimmenden, burgunderrothen Tropfen für eingetretene Biuretreaction gedeutet wurden. Eine derartige Deutung ist falsch, da diese Tropfen nur so lange bestehen bleiben, als die Reaction noch sauer ist und auch nur dann erhalten werden, wenn das Condensationsgemisch sehr kurze Zeit auf einander eingewirkt hat. Diese Tropfen sind vermuthlich Phenol.

[2]) Bei einer sofortigen Mischung der alkoholischen Lösung mit Aether erfolgt die Abscheidung des Peptonchlorhydrats in den von Lilienfeld beschriebenen, gelblichweissen Flocken.

Bei dem ersten Spaltungsversuch versetzte ich eine wässrige Lösung des gereinigten Condensationsproduktes mit ca. 50 procent. Schwefelsäure, kochte 2 Stunden lang am Rückflusskühler und destillirte sodann einige Cubikcentimeter ab. Im Destillat war sowohl mit Bromwasser als auch mit Eisenchlorid Phenol deutlich nachzuweisen.

Einen zweiten Verseifungsversuch des Lilienfeld'schen Peptonchlorhydrats führte ich mit Salzsäure aus. Ungefähr ein Gramm Substanz wurde mit 10 Ccm. Säure (7 Theile concentrirte Salzsäure mit 3 Theilen Wasser verdünnt) 2 Stunden hindurch im Druckrohr auf 180° — 200° erhitzt. Das völlig gelöste Produkt zeigte eine ziemlich hellbraune Farbe und einen neben Salzsäure auch an Phenol erinnernden Geruch. Im Destillat dieser mit Wasser verdünnten Flüssigkeit erzeugte Bromwasser einen reichlichen, flockigen, weissen Niederschlag, welcher sich in Natronlauge löste und auf Ansäuern mit Salzsäure wieder auftrat (Phenol). Die Eisenchloridreaktion fiel auch nach Neutralisation des Destillates mit Natronlauge negativ aus.[1]) Der Destillationsrückstand wurde zur Trockene eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd versetzt. Aus einer Probe der abfiltrirten, intensiv blauen Flüssigkeit scheiden sich beim Einengen nadelförmige Krystalle aus (Glykokollkupfer). Die Hauptmenge der blauen Flüssigkeit wurde mit der gleichen Quantität Alkohol versetzt, nach 12 Stunden abfiltrirt, und der Rückstand in Wasser gelöst. Aus der erhaltenen blauen Flüssigkeit wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das ungefärbte Filtrat zur Krystallisation gebracht und hierbei die Ausscheidung monokliner, in Alkohol unlöslicher Krystalle (Amidoessigsäure) beobachtet.

---

[1]) Obwohl der grobflockige Tribromphenolbromniederschlag reichliche Mengen Carbolsäure anzeigte, blieb dennoch die Blaufärbung nach Zusatz von Eisenchlorid zum Destillat wider Erwarten aus. Diese auffallende Thatsache veranlasste mich, die Bedingungen, unter denen die Phenol-Eisenchloridreaction auftritt, näher zu untersuchen. Hierbei fand ich, dass freie Mineralsäuren (Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure), ferner Kochsalz und andere Neutralsalze die Farbenreaction in verdünnten ca. ½ procent. Phenollösungen verhindern, wie dieses vom Alkohol (Hesse, Ann. Chem. 182, 161) schon bekannt ist.

Zur Controlle habe ich Peptonum purissimum siccum (Grübler) und Glutinpepton mit Salzsäure in gleicher Weise erhitzt. Das erhaltene, nicht völlig gelöste Produkt zeigte in beiden Fällen eine intensiv schwarze Farbe und einen durchdringenden, eigenthümlich-aromatischen Geruch. Weder Phenol noch Glykokoll konnten in den beiden Produkten nachgewiesen werden.

Aus den erwähnten Gründen, namentlich aus dem Fehlen der Biuretreaction und der leichten Spaltbarkeit des Lilienfeld'schen sogen. synthetischen Peptons in seine beiden Componenten Phenol und Amidoessigsäure, geht somit hervor, dass genanntes Condensationsprodukt kein Pepton ist.

Ueber einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie;

von

Arthur Michael.

I.

Vor elf Jahren[1]), gelegentlich einer Erörterung der Constitution des Acet- und Natriumacetessigesters, sind einige früher in der organischen Chemie wenig berücksichtigte Fragen erörtert worden und es wurde eine Anschauungsweise angedeutet, die, wie ich glaube, zu einem tieferen Einblick in das Wesen der organischen chemischen Processe führen könnte. Die weitere Ausbildung dieser Ansichten ist leicht auszuführen, es ist indessen bisher davon abgesehen worden, da man bei der allgemeinen Durchführung auf Schwierigkeiten stiess: namentlich zeigte es sich, dass scheinbar gut ermittelte Thatsachen der Theorie widersprachen. Bei der experimentellen Neubearbeitung vieler dieser Angaben verschwanden die Ausnahmen derart, dass es geboten erschien, die theoretische Entwicklung nicht länger zurückzuhalten, umso mehr als dadurch ein helles Licht auf viele bis jetzt unverständliche Gebiete der organischen Chemie geworfen wird, und namentlich einige allgemeine Gesetze und Beziehungen zwischen den organischen Hauptprocessen zu Tage treten.

Es waren hauptsächlich drei Fragen, die früher behandelt wurden, und zwar erstens, die Ermittlung des relativen positiv-negativen Zustandes von ungesättigten Atomen und dessen Einfluss auf den Verlauf von Additionsvorgängen; zweitens, die relativen Verwandtschaftsänderungen, welche die Atome einer organischen Verbindung durch Einführung eines anderen Atoms oder eines Radicals an Stelle von Wasserstoff erfahren, und die dadurch vielleicht veranlassten Atomverschiebungen im Molekül; und drittens, der Umstand, dass viele Reactionen, die man als Substitutionsvorgänge anzusehen pflegte, eigentlich nur das Endresultat einer Addition und des Zerfalls des ge-

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 473.

bildeten Additionsprodukts repräsentiren, wie überhaupt den Additionserscheinungen eine weit bedeutungsvollere und häufigere Rolle zuzumessen ist, als man zu thun pflegt. Durch Anwendung dieser Ansichten auf diejenigen Thatsachen, die zu dem damals sehr losen und unwissenschaftlichen Begriff der Tautomerie geführt hatten, zeigte ich ferner, dass die Tautomerie, in dem gebrauchten Sinne des Wortes, zur Zeit gar keine wirkliche Existenz hatte und dass eine rationelle Erklärung der Erscheinung in den gegebenen Betrachtungen zu finden war.[1])

In der vorliegenden Arbeit kommen ausser diesen Verhältnissen noch folgende Fragen zur Erläuterung:

I. Herleitung der chemischen Eigenschaften und Eigenthümlichkeiten des Kohlenstoffs aus seiner Stellung im periodischen System.

II. „Kenntniss der chemischen Beschaffenheit von Kohlenstoff an und für sich, und die Aenderung, welche diese erfährt,

---

[1]) Vgl. auch dies. Journ. [2] 42, 19—23; 44, 124; Amer. Chem. Journ. 14, 487. Ich habe (dies. Journ. 46, 208) das Erklärungsprincip mit der Erscheinung verbunden und dafür den Namen Merotropie vorgeschlagen; es lag mir aber fern, wie man irriger Weise immer anführt, damit einen neuen Namen für Tautomerie zu empfehlen, da dadurch zu der grenzenlosen Verwirrung, welche dieser unrichtige Begriff schon verursacht hat, nur beigetragen würde. In der letzten Zeit hat man Körper aufgefunden, die labile Constitutionen repräsentiren und, mehr oder weniger langsam, durch Atomänderung sich gänzlich oder zum Theil in stabilere isomere Verbindungen umwandeln. Die Fälle, bei denen die Umwandlungen eine Grenze erreichen, repräsentiren sicherlich einen dynamischen Constitutionszustand, welcher mit umkehrbaren Reactionen vergleichbar ist, und bei solchen Verbindungen ist die ursprüngliche Laar'sche Hypothese gültig. Da es von grosser Wichtigkeit erscheint, diese Erscheinung von derjenigen, bei der die Constitutionsumlagerung durch eine Aenderung im Molekül, oder eine fremde Kraft, bedingt ist, so weit wie möglich zu trennen, so schlage ich vor, erstere mit dem Namen Tautomerie oder Desmotropie, letztere Erscheinung mit dem der Merotropie zusammenzufassen. Dadurch wird allerdings die Mehrzahl der bekannten Fälle unter letztere Rubrik fallen, aber diese Classification ermöglicht eine wissenschaftliche Beurtheilung der Frage. Es wird weiter unten gezeigt, dass die beiden Erscheinungen aus der Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System, verbunden mit den Verwandtschaften der Atome und dem unten entwickelten Vertheilungsprincip hergeleitet werden können.

wenn genanntes Element sich anderen Atomen oder Atomgruppen anlagert“[1]); sowie die gleichen Verhältnisse für jedes in einer organischen Verbindung sich vorfindende Element.

III. Aufstellung einer Reihenfolge, welche die relative Bedeutung von dem Gesammteinflusse irgend eines Atoms zu jedem andern Atome im Moleküle darstellt.

IV. Entwicklung des Vertheilungsprincips, nach welchem Gesetz man voraussehen kann, ob bei einer chemischen Umwandlung die Bildung eines einzelnen oder die eines Gemisches von isomeren Derivaten eintreten wird, wobei man im letzteren Falle auch die quantitativen Verhältnisse der gebildeten Isomeren schätzen kann.

V. Ermittlung der Gesetze der organischen Hauptprocesse: Addition, Substitution und Abspaltung, und die Erkennung der Constitutionsänderung, welche veranlasst, dass eine dieser Erscheinungen in die andere übergeht, sowie die gegenseitigen Beziehungen dieser Gesetze zu einander.

Die vorliegenden Betrachtungen beziehen sich zum nicht geringen Theil auf die gegenseitigen Einflüsse der Atome im Molekül, einen Gegenstand, welcher zuerst von Markownikoff[2]) und von Baeyer[3]) in der organischen Chemie eingeführt wurde. Der letztere Chemiker hat seine Betrachtungen nur auf ein beschränktes Gebiet ausgedehnt, und es ist daher das grosse Verdienst von Markownikoff, die Frage nicht nur in ihrer Allgemeinheit betrachtet zu haben, sondern als Folgen seiner Ansichten einige höchst wichtige Regeln hergeleitet zu haben. Der Gegenstand blieb dann fast unbeachtet, bis van't Hoff in seinen „Ansichten über die organische Chemie“ denselben einer zur Zeit fast erschöpfenden Behandlung unterwarf. Von diesem Forscher ist nicht allein ein zum Theil sehr glücklicher Versuch zur Lösung solcher Fragen ausgeführt worden, sondern ihm kommt auch das grosse Verdienst zu, die Nothwendigkeit,

---

[1]) Van't Hoff, Ansichten über die organische Chemie, Vorwort.

[2]) Ann. Chem. 146, 344; 153, 255. Leider ist seine Schrift „Materialien zu der Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen“ nur in der russischen Sprache erschienen; der Inhalt derselben ist daher den meisten Chemikern unbekannt geblieben.

[3]) Das. Spl. 5, 79.

die räumliche Lagerung der Atome im Molekül bei diesen Fragen in Betracht zu ziehen, klargelegt zu haben. Dass diese grundlegenden Betrachtungen so wenig Einfluss in der organischen Chemie ausgeübt haben, mag daran liegen, dass einerseits van't Hoff seine Betrachtungsweise nicht in einige allgemeine Sätze zusammenfasste, sowie dass eine nicht geringe Anzahl von Thatsachen bekannt war, die sich nicht in den Rahmen der neuen Ansichten einfügen liessen; anderseits, weil unsere damaligen Kenntnisse nicht die dringende Nothwendigkeit der Ausbildung der Theorie in dieser Richtung verlangten, wie dies heute der Fall ist. Die Theorie in der organischen Chemie hat mit dem mächtigen experimentellen Aufschwung derselben in den zwei letzten Jahrzehnten nicht gleichen Schritt gehalten, wodurch die didactische Darstellung der Wissenschaft nicht allein höchst schwierig geworden ist, sondern das Einreihen und besonders die kritische Behandlung des thatsächlichen Materials im vollen Maase kaum mehr nach der jetzigen theoretischen Ansicht möglich ist.

Bei der Behandlung eines so ausgedehnten Gebietes wie die organische Chemie kommt es darauf an, von den einfachen Erscheinungen auszugehen, und es wird daher zunächst die Fettreihe, und zwar die Additionsvorgänge in ihr betrachtet. Solche Reactionen kann man unter vier Rubriken classificiren, erstens, die Kohlenstoffpolymerisation, bedingt durch einfachen Energieaustausch von zwei Systemen, welche in verschiedenem Polaritätszustande befindliche ungesättigte Kohlenstoffpaare enthalten. Zweitens, die gemischte Polymerisation, bei der der gleiche Vorgang zwischen zwei aus Kohlenstoff und einem zweiten Element bestehenden ungesättigten Systemen stattfindet. Drittens, solche Fälle, bei welchen der Addend in zwei Theile zerfällt, um sich an ein ungesättigtes Kohlenstoffsystem[1]) zu addiren, und zuletzt der gleiche Vorgang wie in der dritten Klasse, nur dass es sich um ein ungesättigtes, gemischtes Kohlenstoffsystem handelt. Obwohl die erste Klasse von Additionen jedenfalls die einfachsten solcher Vorgänge repräsen-

[1]) Unter dieser Bezeichnung verstehe ich zwei an einander gebundene, ungesättigte Kohlenstoffatome, während ein gemischtes, ungesättigtes Kohlenstoffsystem aus Kohlenstoff, verbunden mit einem anderen Element besteht, und zwar sind die beiden Elemente im ungesättigten Zustande.

tirt, so sind doch verhältnissmässig wenig Beispiele derselben bekannt, da die meisten Reactionen, die man gewöhnlich unter Kohlenstoffpolymerisation aufzählt, nur insofern in dieses Kapitel gehören, weil das Endresultat einer Reihe von Vorgängen ein polymerisirtes Product darstellt. Es wird dann die Frage vom Zerfall organischer Verbindungen erörtert und das Verhältniss zwischen Leichtigkeit der Addition und Abspaltung des Addends aus dem gebildeten Körper durch ein einfaches Gesetz dargestellt.

Es folgt der Reihe nach die Erörterung der Substitutionsprocesse bei gesättigten, sowie bei ungesättigten Fettverbindungen sodann der Beziehungen zwischen wahrer Substitution und der durch Zerfall und Addition bedingten scheinbaren Fälle solcher Vorgänge, endlich der Beziehungen, welche existiren zwischen diesen Veränderungen in der Fett- und der aromatischen Reihe, und zuletzt des Einflusses vom Benzolkern auf die ausserhalb desselben liegenden Atome. Bei diesen Betrachtungen wird die quantitative Seite der Reactionen, soweit das vorhandene Material es gestattet, eingehend berücksichtigt.

Allgemeine Regeln.

Die meisten der später zu besprechenden Verhältnisse lassen sich in folgende Regeln zusammenfassen:

I. Es strebt ein jedes ungesättigte, organische System beim Uebergang in einen gesättigteren Zustand nach möglichster Neutralisation der ungesättigten Atome; bei homologen Systemen steht die relative Leichtigkeit der Addition in einem directen Verhältniss zur erzielten Neutralisation des chemisch ausgeprägtesten Theiles des Addenden.

II. Mit der Vermehrung des ungesättigten Zustandes des Kohlenstoffs nimmt die Additionsfähigkeit desselben bedeutend zu; dagegen wird die Reactionsfähigkeit von einem an gesättigten Kohlenstoff gebundenen negativen Atom durch Ungesättigtsein dieses Kohlenstoffs und durch weiteren Zuwachs dieses Zustandes jedesmal stark vermindert, während die Reactionsfähigkeit der damit verbundenen Wasserstoffe vermindert wird.

III. Ist die Bildung von zwei iso- oder alloisomeren Körpern aus einer ungesättigten Verbindung möglich, so existirt ein directes Verhältniss zwischen den relativen Mengen der gebildeten Additionsprodukte und der Leichtigkeit der Zurückführung derselben in das Urprodukt.

IV. Die relative Leichtigkeit der Addition des gleichen Körpers zu analogen und homologen ungesättigten organischen Verbindungen und die der Abspaltung des Addenden aus den gebildeten Produkten stehen zu einander in einem directen Verhältniss, vorausgesetzt, dass der ungesättigte Kohlenstoff nicht mit Halogen oder Alkyloxyl verbunden ist.

V. An ungesättigten Kohlenstoff gebundenes Halogen oder Alkyloxyl zeigt eine specifische Verwandtschaft zum Halogen oder Alkyloxyl, und die Stärke dieser Anziehung nimmt mit der Negativität desselben zu.

VI. Bei homologen, Carbonyl enthaltenden Verbindungen nimmt die Leichtigkeit der Addition von einem, in einen negativen und positiven Theil sich trennenden Addenden zum Carbonyl mit Vermehrung der Negativität des Carbonylkohlenstoffs entsprechend zu.

VII. Die Einführung eines positiven Radicals an die Stelle von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff in eine organische Verbindung vermehrt die Affinität von Kohlenstoff zu denjenigen Atomen im Molekül, die negativer als der Kohlenstoff sind, dagegen wird dieselbe zu relativ positiveren Atomen vermindert.

VIII. Die Einführung eines negativen Radicals an die Stelle von Wasserstoff in einen organischen Körper vermindert die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu sämmtlichen Atomen im Moleküle. Die durch VII und diese Regel bedingte Constitutionsänderung des Körpers hat eine relative Vermehrung der Positivität oder Negativität der übrig bleibenden Atome zur Folge.

IX. Negative Radicale schützen an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff gegen Ersatz durch Atome, die negativ, nicht gegen solche, die positiv zum Sauerstoff sind, und der Grad dieses Schutzes steht in einem directen Verhältniss zur Negativität und zu dem von dem Radicale ausgeübten Einflusse.

X. Die Phasen, die eine organische Reaction durchläuft, werden durch die grösste Entropie derselben bedingt. Es werden daher die Anfangs- und die darauf folgenden Phasen einer Reihe nacheinander sich vollziehender Umsetzungen durch die günstigste Entropie der Reaction im Voraus bestimmt.

Allgemeine Betrachtungen.[1])

Wenn es möglich wäre, die bei der Aenderung eines chemischen Systems stattfindende Verwandtschaftsänderung oder den Entropiewechsel mit Sicherheit zu messen, so könnte man eine wissenschaftliche Systematik der organischen Reactionen auf Grund von Zahlenresultaten ermitteln; die Entwicklung der Theorie durch empirische Annahmen muss aber so lange geschehen, bis man dieses Ziel erreicht hat. Der bekannte Satz, dass „jedes System zu derjenigen Anordnung strebt, bei welcher das Maximum der Entropie erreicht ist“[2]) lässt sich zur Verfolgung organischer Vorgänge gebrauchen, wenn man im obigen Satz chemische Neutralisation an die Stelle von Entropie bringt, namentlich bei solchen Reactionen mit Erfolg, bei denen ungesättigte Atome ins Spiel kommen, da in solchen Fällen die günstigere der möglichen Neutralisationsphasen sich voraussehen lässt. Da dieser modificirte Satz, welchen ich das Neutralisationsprincip nennen möchte, vielfach im Laufe dieser Betrachtungen in Anwendung kommen wird, so ist es nöthig, die Begriffe von Ungesättigtsein und chemischer Neutralisation genauer zu präcisiren. Jedes ungesättigte Atom zeigt ein mehr oder weniger

[1]) Die in den allgemeinen Betrachtungen erwähnten experimentellen Arbeiten sind, zum Theil, gemeinschaftlich mit verschiedenen Freunden ausgeführt worden, deren Antheil an der Untersuchung im speciellen Theil hervorgehoben wird.

[2]) Ostwald, Lehrb. allgem. Chem. (1. Aufl.), 2, 387.

ausgebildetes Streben nach einem Zustand von grösserer Sättigung, indem zwei oder noch mehrere solcher Atome sich mit einander verbinden, und diese Erscheinung lässt sich unter den Begriff Polymerisation einreihen. Dieses Polymerisationsstreben der Elementaratome ist, wie jede Eigenschaft der Grundstoffe, eine Function von deren Atomgewicht, und es lässt sich bei den verschiedenen Elementen aus der Stellung des Elementes im periodischen System auf die Art der Erscheinung schliessen.

Bei den Gliedern der Halogengruppe ist die Polymerisationsfähigkeit mit der Bildung des zweiatomigen Moleküls erschöpft; dagegen beweist die Existenz des Ozons, dass das erste Glied der Sauerstoffgruppe, allerdings in untergeordneter Weise, diese Tendenz zu einer grösseren Ansammlung von Atomen im Molekül besitzt.[1]) Beim Schwefel und Selen hat die Polymerisationsfähigkeit der Atome stark zugenommen, da bekanntlich ein zweiatomiges Molekül bei diesen Elementen nur bei hoher Temperatur existirt. Man hätte nun erwarten können, dass ein weiterer Schritt nach der metallischen Seite des Systems denselben Einfluss, wie beim Uebergang von Sauerstoff zu Schwefel sich zeigen sollte; aber im Stickstoff begegnet man einem Element, dessen zweiatomiges Molekül sich wie ein gesättigter Complex verhält, und das Element zeigt keine Tendenz, sich zu höher constituirten Molekülen zu polymerisiren. Wenn aber diese Eigenschaft des Stickstoffs sich nicht aus der Stellung des Elements im periodischen System voraussehen lässt, so bedeutet dies keineswegs, dass das Polymerisationsvermögen desselben abgenommen hat, denn in Wirklichkeit kommt dem Stickstoff diese Eigenschaft in ausgeprägter Weise zu; nur ist dieselbe von anderer Art als beim Schwefel. Während die Polymerisation beim letzteren Element nach der Vereinigung von zwei Atomen durch weitere Aufnahme von Schwefelatomen fortschreitet, indem dadurch diese Atome in den Zustand von grösserer Sättigung übergehen, findet beim Stickstoff nach der Vereinigung von zwei Atomen auch eine weitere Sättigung statt, allein es geht dieselbe zwischen diesen zwei Atomen so weit wie möglich vor sich. Wenn man die Polymeri-

[1]) Nach dieser Auffassung sind die Atome des Sauerstoffmoleküls nicht im gesättigten Zustande.

sation als eine Tendenz zur möglichsten Sättigung der chemischen Energie des ungesättigten Atoms ansieht, kann man das zweiatomige Stickstoffmolekül als völlig polymerisirt betrachten. Man hat nur die Eigenschaften des freien Stickstoffs mit denen des Elements in vielen seiner Verbindungen zu vergleichen, um zu erkennen, dass die sonderbare Indifferenz des Elements in der völligen Polymerisation des zweiatomigen Moleküls zu suchen ist. Vergleicht man z. B. die Leichtigkeit, mit der Stickstoff in den Azo- oder Diazoderivaten durch Wasserstoff reducirt wird, mit der Trägheit des freien Elements gegen Reductionsmittel, so ist klar, dass in den angeführten Verbindungen ungesättigte Stickstoffatome enthalten sind, während das freie Element aus gesättigten Atomen besteht. [1]) Dieses Streben von zwei Stickstoffatomen nach völliger Sättigung erscheint als eine solch fundamentale Eigenschaft, dass selbst wenn man Stickstoff zu dreiatomigen Ringen zwingt, solche Derivate, wie das Verhalten von Stickstoffwasserstoff zeigt, höchst geringe Beständigkeit zeigen und unter Bildung von gesättigtem Stickstoff leicht zerfallen.

Beim zweiten Gliede der Stickstoffgruppe, dem Phosphor, ist, analog dem Uebergang von Sauerstoff zum Schwefel, eine bedeutende Vermehrung der Polymerisationsfähigkeit vorauszusehen, und da die Eigenschaft im Zuwachs ist, sollte das Element sich leichter polymerisiren und das condensirte Molekül beständiger sein, als dies beim Schwefel der Fall ist. Die Eigenschaften des Phosphors entsprechen diesen Voraussetzungen vollkommen, da bekanntlich das einfachste Molekül desselben selbst bei Gelbgluth aus vier Atomen besteht. Im Stickstoff begegnen wir einem Elemente, dessen Atom keine Tendenz zur Bildung von hochcondensirten Molekülen zeigt; vielmehr ist die potentielle „chemische Energie" des Atoms vollauf gegen die eines zweiten Atoms ausgeglichen, eine Eigenschaft, die ich unter der Bezeichnung Selbstsättigung eines Atoms zum Ausdruck bringen möchte. Die Selbstsättigungsfähigkeit der Nichtmetalle erreicht ihren Höhepunkt mit dem Stickstoff; man darf aber erwarten, dass das gleiche Streben

[1]) Brühl (Zeitschr. phys. chem. 25. 611) meint, dass der molekulare Stickstoff überhaupt keine Structurformel hat.

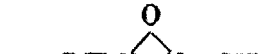
auch beim Phosphor vorhanden sein wird. Eine solche Modification des Phosphors ist wahrscheinlich der rothe Phosphor, der dem Stickstoff zur Seite steht; nur besteht dieses träge Phosphormolekül aus einer grösseren Anzahl von Atomen, als das Stickstoffmolekül. Die Indifferenz beider Moleküle ist durch den völligen Ausgleich der potentiellen chemischen Energie der Atome bedingt, und da der Uebergang von weissem in rothen Phosphor von einer bedeutenden Wärmeentbindung begleitet ist, so darf man den Schluss ziehen, dass der Uebergang von dem ungesättigten zum gesättigten Affinitätszustand von Energieverlust, also wahrscheinlich von einer Einbusse an Atombewegung begleitet ist.

Da der Schritt von Stickstoff zum Phosphor mit theilweisem Verlust des Selbstsättigungs-, dagegen mit bedeutender Zunahme des Polymerisationsvermögens der Atome Hand in Hand geht, so konnte man aus der Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System schliessen, dass die erste Eigenschaft abgenommen, während die letztere stark zugenommen haben muss. In diesem Verhältnisse liegt die Grundeigenschaft des Kohlenstoffatoms, eine Qualität desselben, welche die Mannigfaltigkeit der organischen Verbindungen ermöglicht. Es stehen das Selbstsättigungs- und das Polymerisationsstreben beim Kohlenstoffatom in einem derartigen Verhältniss, dass von einem einfachen Kohlenstoffmolekül nicht die Rede sein kann, und die Tendenz jedes ungesättigten Kohlenstoffatoms muss auf Sättigung durch Polymerisation zum Zustand der einfachen Bindung gerichtet sein. Mit dem Kohlenstoffatom hat die Polymerisationsfähigkeit der Nichtmetalle ihren Höhepunkt erreicht, da dieselbe beim Siliciumatom und noch mehr beim Boratom, stark abgenommen hat; es ist aber in dieser Arbeit nicht am Ort, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

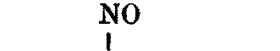
Welche sind nun die Bedingungen, die dem Polymerisationsstreben des Stickstoff- und Kohlenstoffatoms entgegenwirken? und was soll man unter Ungesättigtsein verstehen? In Betreff dieser Frage hat die Erfahrung uns reichlich gelehrt, dass die Eigenschaften dieser Atome durch Vereinigung mit anderen Elementen wesentlich verändert werden, und ferner, dass die Verwandtschaft der freien Atome zu einander durch Verbindung

derselben mit Sauerstoff, sowie mit anderen negativen Atomen oder negativen Radicalen stark vermindert wird; desgleichen aber in weit beschränkterem Maasse durch Wasserstoff. Daher erklärt es sich, dass das einwerthige Radical NH_2 wohl unter gewöhnlichen Bedingungen nicht existiren kann, während man im Stickoxyd eine Verbindung kennt, in der der ungesättigte Stickstoff keine Neigung zur Polymerisation zeigt. Verändert man aber diesen Körper in irgend einer Weise, so dass der die Verwandtschaft von Stickstoff zu Stickstoff lockernde Einfluss des Sauerstoffs herabgedrückt wird, so kommt die Polymerisationsfähigkeit des Stickstoffatoms mehr oder weniger zum Vorschein. Durch diese Auseinandersetzung wird eine Anzahl von bisher unerklärten Reactionen gewisser stickstoffhaltiger Derivate klar; es mögen einige derselben hier angeführt werden.

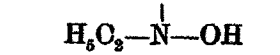
Es ist bekannt, dass Stickoxyd und Zinkäthyl zu der sogen. Dinitroäthylsäure sich verbinden, eine Verbindung, die unzweifelhaft zwei aneinander gebundene Stickstoffatome enthält, und der man die Constitution



gegeben hat.[1]) Die Bildung der Verbindung wird nun verständlich, da das Zinkäthyl an Stickoxyd, nach der positiv-negativen Regel, zu $H_5C_2—N—O—ZnC_2H_5$ sich anlagert und in dieser Verbindung der ungesättigte Stickstoff, durch Einführung des stark positiven Zinkäthyls, im polymerisationsfähigen Zustand versetzt worden ist, wodurch er nun mit dem Stickstoff eines Stickoxydmoleküls sich polymerisirt. Es bildet sich daher



woraus Säuren die Dinitroäthylsäure von der Constitution



[1]) Frankland, Ann. Chem. 99, 342. Franchimont u. van Erp (Recueil 12, 330) haben bewiesen, dass die früher vorgeschlagene Constitutionsformel, $H_5C_2—NH—NO_2$, nicht richtig ist.

frei machen, die man richtiger als Nitroso-β-äthylhydroxylamin bezeichnen kann.[1]) Ein anderes Beispiel bietet die Bildung des Stickoxydkaliumsulfits, in dessen Molekül zwei aneinander gebundene Stickstoffatome durch die Entstehung des Hydrazins bei der Reduction desselben bewiesen worden sind. Es entsteht durch Addition zunächst die Verbindung

$$N\begin{cases}OK\\SO_3K\end{cases}'$$

und der nun relativ positiv gewordene, ungesättigte Stickstoff verbindet sich mit Stickoxyd zu

$$\begin{matrix}NO\\|\\N\end{matrix}\begin{cases}OK\\SO_3K\end{cases}.$$ [2])

Ferner ist die Bildung von untersalpetriger aus salpetriger Säure in Gegenwart von Kaliumhydrat, während Hydroxylamin in saurer Lösung entsteht, jetzt erklärbar. In alkalischer Lösung wird das Nitrit zum Radical N-OK reducirt, welches sich zu

$$\begin{matrix}N—OK\\|\\N—OK\end{matrix}$$

polymerisirt, da der ungesättigte Stickstoff durch das stark positive Kalium relativ positiv geworden ist, während in saurer Lösung N—OH gebildet wird, dessen Stickstoff weit geringere Tendenz zur Polymerisation zeigt und das Radical daher zu Hydroxylamin reducirt wird.[3])

Die gleichen Verhältnisse wie beim Stickstoff finden sich beim Kohlenstoff vor, und im Laufe dieser Arbeit werden zahlreiche Beispiele angeführt. Die Existenz und Beständigkeit des Kohlenoxyds zeigt in eminenter Weise, wie der negative Sauerstoff die grosse Polymerisationsfähigkeit des ungesättigten Kohlenstoffatoms aufheben kann, und die Polymeri-

[1]) Die Verbindung entspricht in der Fettreihe dem Nitrosoalkylhydroxylamin von Bamberger (Ber. 27, 1558; 31, 574).

[2]) Raschig, Ann. Chem. 241, 233. Die Reaction wird durch die Gegenwart eines Ueberschusses von Kaliumhydroxyd begünstigt.

[3]) Die Gegenwart einer Säure begünstigt aus thermischen Gründen die Bildung des basischen Hydroxylamins, während die von Alkali die Entstehung der Säure befördert.

sation des durch Einwirkung von Kalium auf Kohlenoxyd gebildeten C—OK zu einem Benzolderivat ist eben so beweisend, dass, wenn man den negativen Einfluss des Sauerstoffs genügend vermindert, diese Polymerisationsfähigkeit sofort wieder zum Vorschein kommt.

Was soll man nun unter Ungesättigtsein verstehen? Die Nichtexistenz des Methyls zeigt, dass drei an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffe die Grundeigenschaft des ungesättigten Kohlenstoffs nicht aufheben; wie ist nun das Bestehen von ungesättigtem Kohlenstoff im Aethylen und Acetylen zu verstehen? Wenn Methyl sich mit Methyl verbindet, so treten die vorher ungesättigten Kohlenstoffe in einen Zustand, den man vor der Hand chemische Verbindung genannt hat, gleichzeitig findet auch eine Veränderung in den chemischen Verhältnissen von Kohlenstoff zu Wasserstoff statt; nimmt man von jedem der Kohlenstoffatome des Aethans je ein Wasserstoff weg, so kann die vorher gegen diese Wasserstoffe gebrauchte Energie zum Theil in vermehrte Atombewegung der Kohlenstoffatome[1]), zum Theil zur Verstärkung der Selbstsättigung derselben und zum Theil auch zur Ueberführung einer anderen Verwandtschaftsbeziehung desselben zu den übrigbleibenden Wasserstoffatomen gebraucht werden. Es ist in der vermehrten Selbstsättigung der Kohlenstoffatome der Grund zu suchen, dass die ungesättigten Kohlenstoffatome des Aethylens sich nicht polymerisiren. Es liegt auf der Hand, dass wenn mehrere Kohlenstoffatome in einem Molekül gleichzeitig ungesättigt werden, solche Beziehungen der vermehrten Selbstsättigung zwischen den am nächsten liegenden, also zwischen den direct verbundenen Atomen eintreten müssen, und dass ferner, wenn eine ungerade Zahl solcher ungesättigter Atome vorhanden ist, die vereinzelten, ungesättigten Atome von zwei Molekülen mit einfacher chemischer Bindung zusammentreten werden, ausgenommen den Fall, dass dieser Kohlenstoff unter sehr stark negativen Einflüssen steht. Nach dieser Auffassung des Ungesättigtseins ist ein solches zweigliedriges Atomsystem nicht allein eine Aufspeicherung von potentieller chemischer Energie, sondern in demselben hat auch

[1]) Es liegt nahe, das Wesen der doppelten Bindung hierin zu suchen.

die Selbstsättigung der betreffenden ungesättigten Atome zugenommen, und so soll dieser Begriff des Ungesättigtseins in den vorliegenden Betrachtungen für ein jedes ungesättigtes Atomsystem verstanden werden.

Mit dieser Erklärung wird die Nichtexistenz des Methylens klar, da bei dieser Verbindung eine Selbstsättigung des Kohlenstoffs nur durch Zusammengehen von zwei Molekülen geschehen kann. Das Bestehen von Derivaten des Methylens fällt offenbar mit der Frage der Existenz des Kohlenmonoxyds zusammen, und ein solcher Fall ist vorherzusehen, wenn die Polymerisationsfähigkeit des ungesättigten Kohlenstoffs durch negative Atome, wie Sauerstoff und Halogene, oder durch negative Radicale genügend vermindert wird.[1])

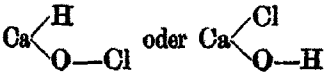
Es sei nachdrücklich hervorgehoben, dass in der doppelten Bindung nur eine Verstärkung der unbekannten Beziehung der einfachen Bindung vorliegt, und es ist daher kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass zwei durch Kohlenstoffatome gebundenen Kohlenstoffradicalen Drehungsverhältnisse anderer Art zukommen, wenn sie doppelt als wenn sie einfach gebunden sind, wie in der That die aus der van't Hoff'schen Hypothese hervorgehende Vorstellung durch den Versuch[2]) widerlegt worden ist. Auch sei hervorgehoben, dass neuere Arbeiten über die Reduction gewisser organischer Verbindungen die Unmöglichkeit der jetzigen Theorie der mehrfachen Bindung, sowie die van't Hoff'sche Vorstellung über dieselbe zeigen. Nach diesen Auffassungen geht jeder Addition an zwei aneinander gebundene ungesättigte Kohlenstoffatome die Lösung einer der Bindungen voraus, und es muss diese Bindungsspaltung durch die Verwandtschaft der ungesättigten Kohlenstoffatome zu dem addirenden Reagenz bewirkt werden. Hat man doch früher die gleichzeitige Addition an die beiden Atome des Kohlenstoffsystems gerade als das Hauptargument der Hypothese angesehen. Wenn es sich um kräftige Verwandtschaften

[1]) Anstatt wie früher das Ungesättigtsein durch Punkte über den ungesättigten Atomen darzustellen, werden in dieser Arbeit dieselben zwischen die betreffenden Atome gebracht, wodurch die verstärkte Selbstsättigung solcher Atome besser zum Ausdruck kommt. Nach dieser Bezeichnungsweise wird der freie Stickstoff durch N≡N bezeichnet, während Azobenzol durch $H_5C_6-N=N-C_6H_5$ repräsentirt wird.

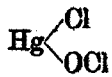
[2]) A. Michael, dies. Journ. [2] 46, 425.

handelt, so findet man, dass diese Regel sich bewährt; wählt man aber die Bedingungen derart, dass die ungesättigten Kohlenstoffatome von sehr verschiedener Polarität sind und nur ein schwacher Addend angewandt wird, so entscheidet die Differenz in dem Verwandtschaftsverhältnisse der ungesättigten Kohlenstoffatome den Verlauf der Reaction, und trotzdem, dass eine doppelte Bindung gespalten wird, geht doch die Addition nur an einem der Kohlenstoffatome vor sich. Solche Verbindungen hat man in den Mukon- und Cinnamenylacrylsäuren und im Naphtalin gefunden. In diesen Körpern ist die Verwandtschaft des mit den negativen Radicalen direct verbundenen Kohlenstoffs im Vergleich zu den indirect gebundenen ungesättigten Kohlenstoffatomen für Wasserstoff stark vermehrt worden, und es gehen daher die addirenden Wasserstoffatome bei gemässigter Reduction nur an die negativeren Kohlenstoffatome. Indem diese Atome gesättigt werden, wird die grössere Selbstsättigung derselben aufgehoben und die zwei mittleren, ungesättigten Kohlenstoffatome treten nun in einen Zustand der vermehrten Selbstsättigung zu einander.

Das im Anfang des allgemeinen Theils aufgestellte Neutralisationsprincip, wonach „jedes System zu derjenigen Anordnung strebt, bei welcher das Maximum der chemischen Neutralisation erreicht wird", bedarf einer weiteren Auseinandersetzung in Betreff des Begriffs der chemischen Neutralisation. Es lässt sich dieser Gegenstand am besten durch einige Beispiele erörtern; zunächst sei die Einwirkung von Salzsäure auf Calciumoxyd besprochen. Nach der alten und noch üblichen Auffassung entsteht bei dieser Reaction sofort Calciumchlorid, man hat indessen nur an das Verhalten von Kalk gegen Wasser zu erinnern, um sicher schliessen zu können, dass, wenn Wasser zu dem Oxyd sich zu addiren vermag, eine entsprechende Addition von Salzsäure noch viel leichter vor sich gehen muss. Calcium und Sauerstoff im Kalk existiren im ungesättigten Zustande und die erste Einwirkung der Säure muss offenbar in einer der Einwirkung von Wasser ähnlichen Addition bestehen. Es können hierbei



entstehen; die Bildung ersterer Verbindung ist indessen ausgeschlossen, da Calcium eine weit geringere Affinität zu Wasserstoff als zu Chlor und Sauerstoff ebenfalls für Chlor als für Wasserstoff hat, und es zeigt daher das zweite Additionsprodukt bei Weitem das Maximum der chemischen Neutralisation der ungesättigten Atome. Da das basische Calciumoxychlorid zum Theil noch ein Metallhydrat ist, so reagirt es sofort mit Säure, um $CaCl_2$ zu bilden; nimmt man ein nichtmetallisches Oxyd, wie SO_3, so bleibt die Reaction bei der Bildung des Additionsproductes stehen, da dieses nicht von Säure angegriffen wird. Es lassen sich leicht Beispiele anführen, welche diese Additionserklärung bekräftigen. Vergleicht man z. B. das Verhalten von Chlor gegen stark abgekühltes Quecksilberoxyd. Bei dieser Reaction bildet sich nicht Quecksilberchlorid neben Chlormonoxyd, wie man hätte erwarten sollen, wenn letzterer Körper durch Zersetzung des Quecksilberoxyds in nascirendes Quecksilber und Sauerstoff entsteht, sondern Quecksilberoxychlorid. Bei der Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd muss wegen der potentiellen Energie und der Affinitätsverhältnisse des ungesättigten Quecksilbers und Sauerstoffs zunächst das Additionsprodukt



sich bilden; da aber Quecksilber ein wenig positives Metall ist und die Quecksilbersalze der Oxysäure ziemlich unbeständig sind, so zeigt der Körper nicht die Stabilität des Chlorkalks, sondern es zerfallen mehrere Moleküle des Additionsprodukts in Hg_2OCl_2 und Cl_2O.

Es ist ferner hervorzuheben, dass Sauerstoff keineswegs am vollkommensten von den positivsten zweier Metallatome neutralisirt wird. Der Grad der erreichten chemischen Neutralisation hängt davon ab, welches von den positiven Atomen die chemische Energie des Sauerstoffs am vollkommensten ausgleicht; und daher kommt es, dass, obwohl Natrium viel positiver als Magnesium ist, das letztere den Sauerstoff trotzdem am vollständigsten neutralisirt[1]), während für das negativere

[1]) Nach Moissan (Compt. rend. 128, 384) ist die Bildungswärme von MgO viel grösser als die der Alkalimetalle, und nach Beketow

Chlor gerade das entgegengesetzte Verhältniss obwaltet. Wenn Magnesium den Sauerstoff vollkommener als Natrium neutralisirt, so müssen die Oxyde von positiveren Metallen noch weniger neutralisirte Verbindungen darstellen, und in der That ist Kaliumoxyd leichter als Natriumoxyd durch Wasserstoff reducirbar[1]), indessen nur zu dem Hydroxyd, denn die theilweise Einführung von Wasserstoff an Stelle von Metall bedingt eine vollkommene Neutralisation des Sauerstoffs.[2]) Die Neutralisationsverhältnisse entsprechen den thermischen in diesen Fällen, wie überhaupt die Wärmetönung bei den meisten Vorgängen ein Bild der chemischen Affinitäten giebt und daher auch meistentheils als Maass für die chemische Neutralisation gelten kann. Aus diesen Beispielen ergiebt sich genügend, dass die chemische Unbeständigkeit nicht allein durch Anhäufung von negativen, sondern auch von positiven Atomen bedingt werden kann. Das Methan ist eine sehr beständige neutrale Verbindung, weil die Negativität des Kohlenstoffs von der Positivität der Wasserstoffatome gut neutralisirt wird: ersetzt man aber ein Wasserstoffatom durch Natrium, so tritt in dem neuen Körper ein starkes Uebergewicht von positiver Polarität hervor; die Verbindung besitzt daher nicht die Stabilität des Methans, und man ist berechtigt, anzunehmen, dass Methyl eine bedeutendere Verwandtschaft zu Wasserstoff als zu Natrium besitzt.

Die Constitutionsänderungen, die gewisse sauerstoff- und stickstoffhaltige organische Verbindungen bei der Ersetzung von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch Metall erleiden, stehen in inniger Beziehung einerseits zu analogen Veränderungen, die durch Einführung von negativen Gruppen an Stelle von Wasserstoff veranlasst werden, und anderseits zu der Unbeständigkeit der meisten Verbindungen, die an ungesättigten Kohlenstoff gebundenes Hydroxyl enthalten. Man hat bisher solche Erscheinungen als nur für Kohlenstoff charakteristisch gehalten, indessen ist dies keineswegs der Fall,

---

(Ber. 21, R. 424) nimmt die Oxydationswärme in letzterer Gruppe mit der Positivität des Metalls beständig ab.

[1]) Beketow, Ber. 14, 2059.

[2]) Beketow, ibid. und Ber. 16, 1854.

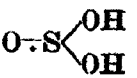
und man hätte aus der Stellung von Kohlenstoff im periodischen System mit voller Sicherheit auf diese vermeintlichen Sonderheiten des Elements schliessen können, sogar die Ausbildung ähnlicher Verhältnisse bei anderen Nichtmetallen ist mit ihren Verwandtschaftsverhältnissen Schritt für Schritt verfolgbar.

Die Verwandtschaft der Nichtmetalle zu Wasserstoff steht in voller Uebereinstimmung mit der Stellung des Elements im periodischen System, indem in jeder Gruppe eine Abnahme derselben mit Zunahme der Positivität des Elements sich zeigt. Eine solche Uebereinstimmung ist in der Affinität der Nichtmetalle zu Sauerstoff nicht zu finden; anstatt dessen zeigt sich ein Verhältniss, das sich nicht aus dem System voraussehen liess. Vom Fluor zu Chlor zeigt sich eine bedeutende Affinitatszunahme gegenüber Sauerstoff, welche beim Brom zunehmen sollte, indessen findet bekanntlich eine nicht unbedeutende Abnahme derselben statt und beim Jod ist die Verwandtschaft zu Sauerstoff wieder gewachsen. Offenbar handelt es sich hier um eine periodische Erscheinung in einer einzelnen Gruppe; eine Periodicität, die in jeder Gruppe der Nichtmetalle regelmässig zum Vorschein kommt. Sauerstoff hat nach der Bildung des zweiatomigen Moleküls nur eine geringe Verwandtschaft für sich selbst; beim Uebergang zum Schwefel findet eine grosse Vermehrung der Affinität zu Sauerstoff statt, und beim Selen zeigt sich wieder, wie beim Brom, eine nicht unbedeutende Abnahme derselben.[1]) In der nächsten Gruppe findet man, entsprechend der Abnahme der Negativität, dass Stickstoff eine grössere Affinität zu Sauerstoff zeigt, als dieses Element zu sich selbst, im Phosphor aber hat man ein Element, das einen enormen Zuwachs derselben zeigt, während beim Arsen wieder die Abnahme nicht minder deutlich ist. Kohlenstoff zeigt eine bedeutend grössere Verwandtschaft als Stickstoff zum Sauerstoff, die beim Silicium zunimmt, und beim Germanium wird wieder eine Abnahme derselben bemerklich. Diese periodischen Verhältnisse kommen bekanntlich auch in den Bildungswärmen der Oxyde der Nichtmetalle zum Vor-

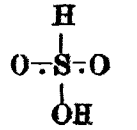
[1]) Beim Tellur findet wieder eine Zunahme statt; es ist indessen zweifelhaft, ob das Element in diese Gruppe einzureihen ist.

schein. Man könnte vielleicht meinen, dass dieser periodische Wechsel der Affinität zu Sauerstoff in jeder Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht, verbunden mit der stetigen Abnahme derselben gegen Wasserstoff, keine bedeutende Rolle spiele; es ist aber leicht zu zeigen, dass darin ein Umstand von fundamentaler Bedeutung für das Verständniss der Chemie von den Nichtmetallen vorliegt, ohne dessen Berücksichtigung die chemischen Eigenheiten dieser Gruppe zum Theil nicht zu verstehen sind.

Im Schwefel hat man ein Element, das nicht allein eine sehr bedeutende Verwandtschaft zum Sauerstoff und daher in seinen sauerstoffhaltigen, ungesättigten Derivaten eine grosse Tendenz hat, in den sechswerthigen Zustand überzugehen, sondern auch eine bedeutende Affinität zu Wasserstoff zeigt. Wenn eine schweflige Säure von der symmetrischen Constitution



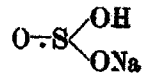
existirte, so liesse sich aus den Eigenschaften des Schwefels, ohne weitere Kenntniss der Verbindung, schliessen, dass in derselben ein bedeutendes Streben vorhanden sein müsste, durch Wanderung von Wasserstoff an Schwefel in die gesättigte Verbindung



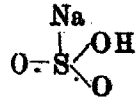
überzugehen. Die Unbeständigkeit der schwefligen Säure macht es unmöglich, zu ermitteln, ob dieses Streben die Oberhand gewinnt oder nicht.[1]) Ersetzt man aber eines der Wasserstoffatome durch Natrium, so wird diese Tendenz noch vermehrt, denn es kommt nicht allein dem nun relativ positiveren Schwefel eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff zu, sondern es ist eine bekannte Thatsache, dass, während Wasserstoff eine weit geringere Affinität zum Schwefel,

[1]) Es giebt Reactionen, wie die Bildung von dithionsaurem Mangan, die am einfachsten durch die Annahme, es besitze die schweflige Säure eine asymmetrische Constitution, zu deuten sind. Vielleicht handelt es sich um einen Fall von Tautomerie in dem hier angewandten Sinne.

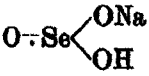
als zum Sauerstoff zeigt, beim Natrium gerade das umgekehrte Verhältniss obwaltet. Es muss der Ersatz von einem Wasserstoffatom in der symmetrischen schwefligen Säure durch Natrium nach beiden Richtungen zur Umlagerung in eine asymmetrische Constitution wirken, und es ist daher leicht zu verstehen, dass



eine labile Constitution besitzt, indem sie sofort in



übergeht. In der That entsprechen die Sulfite der unsymmetrischen Constitution. Beim Selen finden sich nun andere Verwandtschaftsverhältnisse, da es nur geringe Tendenz zeigt, in den sechswerthigen Zustand überzugehen[1]), sowie auch bedeutend geringere Affinität, als Schwefel zu Wasserstoff oder Natrium zeigt. Offenbar kann das Salz



beständig sein[2]); denn die Verwandtschaften, die das entsprechende Sulfit asymmetrisch umlagern können, kommen in diesem Fall in weit unbedeutenderem Maasse zum Vorschein

Eine asymmetrische salpetrige Säure ist auch sehr unwahrscheinlich; denn obwohl dem Stickstoff eine bedeutende Affinität zum Wasserstoff zukommt, zeigt derselbe in seinen sauerstoffhaltigen Derivaten viel eher eine Tendenz zur Ab nahme als zur Zunahme seiner Valenz. Auch durch Ersatz von Wasserstoff in HONO durch Metall sollte keine merotropische Verwandlung zu Stande kommen; denn, soviel bis jetzt bekannt ist, besitzt kein ausgesprochenes Metall eine grössere Verwandtschaft zum Stickstoff als zum Sauerstoff

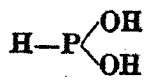
---

[1]) Selenige Säure lässt sich bekanntlich weder durch Salpetersäure, noch durch Königswasser weiter oxydiren.

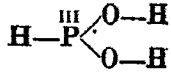
[2]) Michaelis und Landmann, Ann. Chem. 241, 150, zeigten, dass, entgegen dem Verhalten der Sulfiten, aus den Seleniten nur symmetrische Ester entstehen.

der salpetrigen Säure, und für die relativ stark positiven Metalle fällt dieser Ersatz jedenfalls bedeutend zu Gunsten des Sauerstoffs aus.

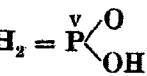
Beim Phosphor aber treten wieder die günstigen Verhältnisse hervor, denn dieses Element zeigt in eminenter Weise das Streben, durch Vereinigung mit Sauerstoff in den gesättigten Zustand überzugehen, und das ungesättigte Phosphoratom einer Säure hat auch eine nicht unbedeutende Affinität zu Wasserstoff, sowie zu Metallen. Die unterphosphorige Säure könnte wohl die Structur



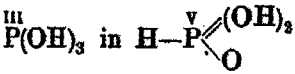
besitzen, dieselbe ist aber nur einbasisch: eine Eigenschaft, die mit der grossen Tendenz des Phosphors, in den fünfwerthigen Zustand überzugehen, und mit der nicht geringen Affinität desselben für Wassertoff zusammenfällt. Es ist daher anzunehmen, dass



labil ist und in



übergeht.[1]) Mit phosphoriger Säure findet die nämliche Erscheinung statt, indem

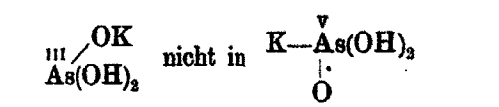


sich verwandelt.

Eine solche Umlagerung kann offenbar bei der Phosphorsäure nicht stattfinden, denn darin ist Phosphor schon fünfwerthig; aber in der Unterphosphorsäure existirt ein drei-

[1]) Gerade wie bei der schwefligen Säure kann es sich auch hier um ein tautomeres Gemisch handeln; indessen, angesichts der grossen Tendenz des Phosphors, durch Oxydation in den fünfwerthigen Zustand überzugehen, halte ich es für höchst wahrscheinlich, dass Phosphor in der unterphosphorigen Säure so gut wie völlig im fünfwerthigen Zustand ist. Der Uebergang von der symmetrischen in die asymmetrische Constitution ist eigentlich ein Fall von Auto-Oxydation des Phosphors, trotzdem dass der Gehalt an Sauerstoff nicht gestiegen ist.

werthiger Phosphor, und trotzdem geht derselbe nicht in den fünfwerthigen Zustand über, denn die Säure ist vierbasisch. Die Unterphosphorsäure ist aus der symmetrischen phosphorigen Säure entstanden, indem ein Wasserstoffatom durch das stark negative zweibasische Phosphorsäureradical ersetzt wird, und durch dieses negative Radical muss die Affinität des ungesättigten Phosphors zum Sauerstoff stark herabgedrückt[1]) werden, wodurch die Tendenz des Phosphors, in den fünfwerthigen Zustand überzugehen, wesentlich vermindert wird. Ein zweiter Grund wirkt einer Umlagerung entgegen: gerade wie bei organischen Verbindungen (Regel VIII) veranlasst der Ersatz von Wasserstoff durch das negative Phosphorsäureradical eine Verminderung der Verwandtschaften der übrigbleibenden Atome zu einander. Diese Verminderung trifft den Phosphor mehr als die Hydroxylsauerstoffe: einerseits, weil ersteres Element räumlich näher liegt, andererseits, weil es weniger ausgeprägte chemische Eigenschaften besitzt und daher mehr einem starken Einfluss ausgesetzt ist. Das Einführen des Phosphorsäureradicals hat also in zwei Richtungen einer Wasserstoffwanderung entgegengewirkt, und hierin ist die Erklärung der vierbasischen Natur der Unterphosphorsäure zu finden. Es sei auf diese Verhältnisse besonders Nachdruck gelegt, denn dieselben kommen bei Kohlenstoffverbindungen wieder zum Vorschein, und man darf solche bei dem entsprechenden noch unbekannten Schwefelderivat voraussehen. Die Folgen des Schritts vom Phosphor zum Arsen lassen sich voraussagen, denn Arsen hat eine viel geringere Verwandtschaft zum Wasserstoff oder Natrium als Phosphor, und es zeigt auch nur wenig Tendenz, in den fünfwerthigen Zustand überzugehen. Offenbar kann sich



umlagern.[2])

[1]) Die Unterphosphorsäure ist bekanntlich viel stabiler gegen Oxydationsmittel, als die phosphorige Säure.

[2]) Eine asymmetrische Constitution für das Antimonoxydhydrat ist wegen der geringen Affinität von Antimon zu Wasserstoff und Sauerstoff offenbar unmöglich.

Wir sind nun im Besitz von den Thatsachen, durch die Constitution von Kohlenstoffderivaten in obiger Beziehung vorauszusehen ist, einerlei ob man dieses Element kannte oder nicht. Seiner Stellung im System gemäss, muss es noch eine bedeutende Affinität zu Wasserstoff, und entsprechend dem Uebergange von Stickstoff zum Phosphor, auch zu Sauerstoff aufweisen. Es sind dies chemische Eigenschaften, welche das Bestehen von Hydroxyl an ungesättigtem Kohlenstoff unmöglich machen, solange man durch Anlagern von negativen Radicalen an diesem ungesättigten Kohlenstoff die Verwandtschaft desselben zu Wasserstoff und daher seine Tendenz, in den vierwerthigen Zustand überzugehen, nicht zu stark vermindert hat. Es folgt weiter, dass durch Einführung von Radicalen verschiedener Negativität oder von mehreren derselben ein Zustand der Labilität von Wasserstoff erreicht werden kann, bei dem ein dynamisches Gleichgewicht durch gleichzeitiges Vorhandensein von Molekülen, die gesättigten und ungesättigten Kohlenstoff enthalten, bedingt wird, und dass der Grad dieses Gleichgewichts von sehr schwachen Einflüssen, welche die relativen Verwandtschaftsverhältnisse von Kohlenstoff zu Wasserstoff und Sauerstoff ändern können, wie z. B. Temperatur, abhängig sein kann. Man kann endlich durch weitere Vermehrung der Negativität des betreffenden Kohlenstoffs einen Zustand erreichen, bei dem so gut wie sämmtliche Moleküle sich von der Hydroxylconstitution ableiten.[1])

Der Uebergang von Kohlenstoff zu Silicium hat eine bedeutende Verminderung der Verwandtschaft zu Wasserstoff, dagegen eine Vermehrung derselben zu Sauerstoff zur Folge, aber wegen der geringen Affinität des Siliciums zu Metallen kann die obige Erscheinung bei Siliciumderivaten nicht zum Vorschein kommen. Das Gleiche betrifft auch das Bor, so dass man für diese Verhältnisse, wie auch für die Poly-

---

[1]) Diese Auseinandersetzung wurde schon vor 3 Jahren (Ber. 29, 1797) kurz angedeutet, und durch die in der letzten Zeit erfolgten Untersuchungen ist die Richtigkeit derselben wohl ausser Zweifel gestellt. Die weitere Anwendung der theoretischen Entwicklung auf bekannte Thatsachen wird im speciellen Theil erfolgen.

merisationsfähigkeit, beim Kohlenstoff den Wendepunkt erreicht hat.[1])

In einem näheren Verhältniss zu der Unbeständigkeit der besprochenen ungesättigten Carbinole steht die Frage nach dem relativen Affinitätenwechsel, wenn an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch Metall ersetzt wird. Die Fähigkeit von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff, durch Natrium ersetzt zu werden, kann durch Anwesenheit von nur einem Atom Wasserstoff an ungesättigtem Kohlenstoff, wodurch der negative Charakter des letzteren Elements zum Ausdruck kommt, oder durch Anhäufung von negativen Radicalen an einem Kohlenstoffatom bedingt werden. Hat man ein stark positives Metall eingeführt, so zeigen die Derivate der ersten Klasse durch einen jeden Hydroxyl enthaltenden Körper eine Zersetzungsfähigkeit in der auffälligsten Weise. Dagegen giebt es Glieder der letzten Kategorie, die gegen Wasser und selbst schwache Säuren eine bemerkenswerthe Beständigkeit zeigen; aber trotz dieser auffälligen Differenz wurde vor meiner früheren Arbeit[2]) anstandslos die Annahme gemacht, dass Natrium in solchen Körpern an Kohlenstoff gebunden ist. Ich habe damals zu beweisen versucht, dass das gesammte Verhalten solcher Verbindungen mit dieser Annahme absolut unvereinbar ist und dass das Metall an Sauerstoff gebunden sein muss, sowie nachdrücklich hervorgehoben, dass die Negativirung des Kohlenstoffs durch sauerstoffhaltige Radicale gleichzeitig von einer bedeutenden Erhöhung der Negativität der am nächsten liegenden Sauerstoffatome begleitet ist.[3]) Bei dem Ersatz von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch ein stark positives Metall[4]) ist ein Element mit einer geringeren oder

[1]) Ich möchte hier darauf hinweisen, dass die vorliegenden Anschauungen für das Studium der Nichtmetalle grossen Vortheil gewähren.

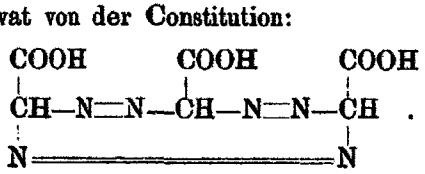
[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 478.

[3]) Daselbst, S. 486.

[4]) In meiner ersten Arbeit (dies. Journ. [2] **37**, 486) über diesen Gegenstand ist auf die Möglichkeit anderer Auffassungen von solchen Umlagerungen hingewiesen, sowie diese Frage eingehend betrachtet, und seitdem ist kein wesentlich neues Moment zu Tage getreten (vgl. Ber. **29**, 1796, Fussnotiz). Dass in dieser Arbeit bei dieser und bei den meisten analogen Reactionen zunächst ein Ersatz des Wasserstoffs durch Metall angenommen wird, geschieht, weil diese Anschauungsweise

jedenfalls nicht erheblich grösseren Verwandtschaft zum Kohlenstoff eingeführt worden, dagegen besitzen die in der Nähe befindlichen Sauerstoffatome eine weit grössere Affinität zum Metall als zum ersetzten Wasserstoff. Durch den Umtausch findet dagegen keine grosse Aenderung in der Verwandtschaft zum Kohlenstoff, aber eine grosse Steigerung derselben zum Sauerstoff statt, und es ist daher nicht zu verwundern, dass eine merotropische Wanderung von Metall zum Sauerstoff stattfindet.

Ich möchte als ein Beispiel von einer solchen merotropischen Umlagerung an dieser Stelle die Bildung des Hydrazins auseinandersetzen, deren Erklärung bisher deshalb unklar blieb, weil man nicht den Verwandtschaftswechsel, welcher stattfindet, wenn C-Wasserstoff[1]) durch Kalium ersetzt wird, berücksichtigt hat. Bekanntlich führte ein glücklicher Zufall zur Entdeckung des Hydrazins, indem Diazoessigäther, mit Kaliumhydroxyd behandelt, das Kaliumsalz der dreifach polymerisirten Triazoessigsäure lieferte, die unter Einfluss von Säuren in Hydrazin und Oxalsäure zerfällt. Nach der Erklärung, die Curtius für diese Reaction aufstellte und welche er noch in der letzten Zeit beibehält[2]), bildet sich zunächst ein Neunringderivat von der Constitution:



Abgesehen davon, dass eine solche spontane Neunringbildung bei dieser Reaction problematisch ist, kann man die Bildung von Hydrazin aus einer derartigen Verbindung nicht

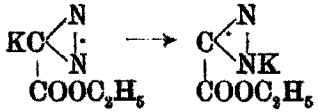
---

die einheitlichste ist, welche den bisher bekannten Thatsachen entspricht. Zu den anderen Vorstellungen kann man noch die hinzufügen, dass wegen der vermehrten Negativität von Sauerstoff oder Stickstoff die Verwandtschaft derselben zum Metall derartig erhöht wird, um die Metallverbindung zu zerlegen, indem das Metall an Sauerstoff oder Stickstoff tritt und der Rest der Verbindung sich mit dem Wasserstoff des Kohlenstoffs verbindet.

[1]) Unter C-Wasserstoff verstehe ich einen direct an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff, und auf ähnliche Weise kann man auch andere Atome heranziehen.

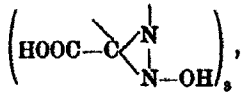
[2]) Ber. 29, 765.

verstehen, denn dieselbe wäre ein Derivat des unbekannten Bi-Imins und der Glyoxylsäure; dass das Salz dieser Base mit der Aldehydsäure unter Wasseraufnahme reagiren solle, um Hydrazin und Oxalsäure zu liefern, ist höchst unwahrscheinlich. Im Diazoessigester wird wegen Ansammlung von der Azogruppe und Carbäthoxyl um Methin der Wasserstoff letzteren Radicals genügend negativ, um durch Kalium ersetzbar zu werden; und es zeigen bekanntlich die Eigenschaften des Diazoessigesters, dass er einen solchen Wasserstoff enthält. Indem Wasserstoff durch Kalium ersetzt wird, ist ein Element eingeführt, das weniger Verwandtschaft zum Kohlenstoff, dagegen bedeutend mehr zu dem stark negativen Stickstoff der Azogruppe besitzt, und es geht das Metall daher unter Sättigungswechsel an den Stickstoff:[1])

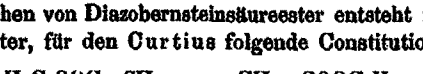


---

[1]) Wegen Anhäufung von negativen Gruppen verhält sich die sogenannte Triazoessigsäure wie die Acetessigsäure gegen Alkalien, und zerfällt in „Trimethintriazimid", welches das N-Tri-imino-(sym.)-Hexahydrotriazin darstellt. Curtius und Lang (dies. Journ. [2] 38, 557) haben, je nach der Darstellungsart, drei Körper dieser empirischen Constitution gewonnen, deren Existenz vielleicht theils durch stereochemische Verhältnisse, theils durch verschiedene Molekulargrösse zu erklären ist. Durch Behandlung von „Triazoessigsäure" mit Stickoxyden entsteht (ibid. S. 558) die um 3 Sauerstoffatome reichere „Triazoxyessigsäure", welche ich für ein Derivat des noch unbekannten Hydroxylhydrazins mit der Sechsringconstitution,



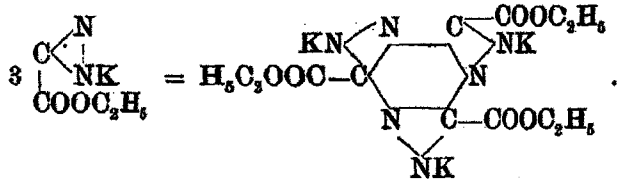
halte. Beim Stehen von Diazobernsteinsäureester entsteht folgender Azinbernsteinsäureester, für den Curtius folgende Constitution:



vorgeschlagen hat.

Die Beständigkeit der Verbindung gegen Alkalien und Säuren (Ber. 18, 300) scheint aber eine solche Constitution auszuschliessen.

Ersetzt man das Metall durch Wasserstoff, so erfolgt wegen Umkehrung der Affinitätsverhältnisse eine Rückverwandelung von dem zunächst entstehenden Derivat des Hydrazins in Diazoessigester. Durch Einfluss des NK auf den ungesättigten Stickstoff und von Carbäthoxyl auf den ungesättigten Kohlenstoff, sind diese Atome in den polymerisationsfähigen Zustand versetzt worden, und 3 Moleküle der Verbindung gehen unter Sechsringbildung zusammen:



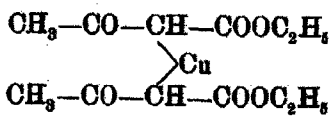
Durch Verseifung und Ansäuern gewinnt man die sogenannte Triazoessigsäure, die aber nicht ein Azo-, sondern ein Hydrazinderivat ist, und da sie keinen ungesättigten Kohlenstoff enthält, so ist die Rückverwandlung des polymerisirten Körpers in ein Azoderivat unmöglich. Es ist ersichtlich, dass die sogenannte Triazoessigsäure gar nichts anderes als 3 Moleküle Oxalsäure darstellt, in welcher bei einem von den Carboxylen die möglichst vollständige Hydrazidbildung sich vollzogen hat, wodurch der Sechsring entsteht.

Die Zeit ist längst vorüber, wo man die neueren Ansichten über die Constitution des Natriumacetessigesters und den Verlauf seiner Reactionen vertheidigen muss; dass man aber die älteren Ansichten noch für möglich hält, ist in Anbetracht der theoretischen Unwahrscheinlichkeit derselben, und weil ihre Durchführung zu der grössten Verwirrung führt, nur durch die Macht der Tradition zu erklären. Man beruft sich jetzt meistens auf die vermeintliche Einfachheit der Deutung von der Kohlenstoffverkettung mittelst Jods, welche die Constitution

$$CH_3—CONa—CH—COOC_2H_5$$

Wahrscheinlicher ist die Ansicht, dass es sich um ein Pyrazolinderivat handelt, welches durch Einwirkung vom Diazoester auf Fumarester, der sich bei der Zersetzung ersterer Verbindung gebildet hat, entstanden ist.

„wenig plausibel“[1]) machen solle. Es ist ein Spiel des Schicksals, dass gleich nach der Veröffentlichung der neueren Ansichten eine Arbeit von Schönbrodt[2]) erschien, worin der unumstössliche Beweis erbracht wurde, dass die früher angenommene Interpretation der Jodreaction unhaltbar ist, und sonderbarer Weise hat die theoretische Wichtigkeit dieser Versuche keine Berücksichtigung gefunden. Schönbrodt hat zunächst bewiesen, dass Kupferacetessigester, welcher nach alter Weise die Constitution



besitzen muss, mit Jod nicht Diacetbernsteinester, sondern α-Jodacetessigester liefert. Wenn im Natriumacetessigester die Kohlenstoffverkettung vermittelst Jods durch die Bindung von Natrium an Kohlenstoff bedingt sei, so müsse der Kupferacetessigester noch viel eher Diacetbernsteinester liefern, da in diesem Fall Kupfer nicht allein an Kohlenstoff gebunden ist, sondern die nöthigen zwei Kohlenstoffreste schon in demselben Molekül vorhanden sind. Weiter wurde bewiesen, dass der Grund der Nichtbildung von Diacetbernsteinester darin liege, dass Jodacetessigester mit Kupferacetessigester unter den angegebenen Bedingungen nicht reagirt, dagegen durch Zusammenbringen von Jod- und Natriumacetessigester eine Einwirkung unter Bildung von Diacetbernsteinester sofort erfolgt. Ueber das Wesen der Einwirkung von Jod auf Natriumacetessigester kann nach diesen Versuchen kein Zweifel mehr existiren; es findet nicht, wie angenommen wird, eine directe Kohlenstoffverkettung statt, sondern es beginnt, wie bei den anderen Metallderivaten, die Reaction zunächst mit der Bildung von etwas Jodacetessigester, welcher nun mit vorhandenem Natriumacetessigester zu Diacetbernsteinester sich umsetzt; vermag aber das Jodderivat nicht auf den vorhandenen Metallacetessigester zu wirken, so wird die Reaction unter

[1]) Meyer-Jacobson, Org. Chem. I, 965.
[2]) Ann. Chem. 253, 168.

alleiniger Bildung von Jodacetessigester vollendet. Hiermit ist also die letzte Stütze der früheren Ansicht gefallen, und es wäre wohl zu wünschen, dass dieselbe ihrem sicheren Schicksal nicht länger entginge.[1])

Meine früheren Betrachtungen über die Bildung des Natriumacetessigester möchte ich hier etwas weiter ausführen. Durch Versuche von Freer[2]) ist bewiesen worden, dass schon beim Aceton die Bildung von einem allerdings nicht sehr beständigen Natriumderivat erfolgt; führt man im Aceton ein Carbäthoxyl an die Stelle von Wasserstoff ein, so wird nicht allein die Verwandtschaft des an die negativen Radicale gebundenen Kohlenstoffs zu Wasserstoff bedeutend vermindert, sondern es kommen 3 Sauerstoffatome in der 1—5-Stellung zu einander, und dieselben sind daher räumlich einander nahe. In diesem räumlichen Verhältnisse liegt wohl der Grund der leichten Bildung und Beständigkeit des Natriumacetessigesters und analoger Verbindungen; es findet gleichzeitig mit der Lockerung der Kohlenstoff-Wasserstoffbindung ein Negativiren des Wasserstoffs statt, aber auch eine bedeutende Erhöhung der Negativität des Sauerstoffs, da der Wasserstoff gegen Sauerstoff in der räumlich weniger günstigen Stellung 1—4, während Sauerstoff zu Sauerstoff in der günstigen Stellung 1—5 sich befindet.[3]) Man kann jetzt verstehen, warum Verbindungen wie Chlor- oder Aethoxyessigester nicht die Metallderivate bildenden Eigenschaften besitzen; es dürften in diesen Verbindungen wohl die Methylenwasserstoffatome genügend gelockert sein, aber Cl und der Sauerstoff des Aethoxyls stehen zu dem Carbonylsauerstoff in der räumlich entfernten 1—4-Stellung, wodurch der Carbonylsauerstoff nicht die genügende Negativitätserhöhung erlangt, um die Bildung von Metallderivaten zu veranlassen. Die Leichtigkeit, Metall-

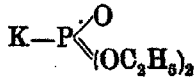
[1]) Die Bedeutung, dass die richtige Auffassung dieser Reactionen anerkannt wird, liegt offenbar nur zum kleineren Theil darin, dass dieselben eine für die synthetische Chemie höchst wichtige Gruppe bilden, sondern mit der Anerkennung derselben wird die Bahn zur Würdigung der Rolle, welche die Addition in der Chemie spielt, gebrochen.

[2]) Dies. Journ. [2] 42, 470; Amer. Chem. Journ. 13, 322; 17, 1.

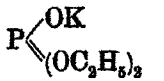
[3]) Vgl. dies. Journ. [2] 37, 486.

derivate zu bilden, liegt eben in der gleichzeitigen bedeutenden Erhöhung der Negativität des Wasserstoffs und der des Sauerstoffs.

Es ist oben darauf hingewiesen worden, dass selbst, wenn eine symmetrische schweflige Säure existirte, der Ersatz von einem der Wasserstoffatome derselben durch Natrium eine Atomumlagerung zur Folge haben müsse, indem das Metall von Sauerstoff an Schwefel wandere; und man könnte vielleicht in diesem Verhältniss einen Widerspruch mit der Constitution des Natriumacetessigesters erblicken. Diese Differenz in dem Verhalten von Natrium liegt aber in der verschiedenen Verwandtschaftsbeziehung vom Metall zum Sauerstoff und Schwefel einerseits, in der zum Sauerstoff von Kohlenstoff andererseits. Für Natrium hat Schwefel eine grössere Verwandtschaft als Sauerstoff, während Sauerstoff eine ungleich bedeutendere Affinität als Kohlenstoff zum Metall zeigt. In der Mitte liegt Phosphor, aber auch bei diesem Element sind wohl die Verhältnisse denen des Kohlenstoffs ähnlich. Es ist z. B. die Bildung von



durch Einwirkung von Kalium auf Diäthylphosphite als erstes Stadium der Reaction keineswegs unmöglich; aber wegen der grösseren Affinität von Kalium zum Sauerstoff als zum Phosphor dürfte diese Verbindung labil sein und in



übergehen; es dürfte daher die grosse Ueberlegenheit der Verwandtschaft von Kalium zum Sauerstoff das Streben von Phosphor, fünfwerthig zu bleiben, überwiegen.

Mit der wichtigen Erkenntniss, dass Natrium in Natriumacetessigester nicht an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff gebunden ist[1]), wurde eine andere Auffassungsweise für die Re-

[1]) Es folgt von selbst aus obigen Betrachtungen, dass eine solche merotropische Umlagerung, wie sie bei Einführung von Natrium in Acet-

actionen des Körpers nothwendig, und ich[1]) habe versucht zu beweisen, dass es sich hier meistens um Additionserscheinungen handelt. Das Streben nach Neutralisation bedingt die Spaltung des Addenden, indem der negative Theil desselben an den relativ positiven ungesättigten Kohlenstoff, und der positive Theil an den negativen Kohlenstoff geht, und in Folge der bekannten Unbeständigkeit von Metalloxyl und Halogen an dem gleichen Kohlenstoff wird die möglichst grösste Neutralisation der positivsten und negativsten Theile der reagirenden Substanzen erreicht:

$$\underset{+}{\text{CONa}}\text{—}\underset{-}{\text{CH}}\text{—} + \underset{+}{\text{CH}_3}\underset{-}{\text{J}} = \text{—}\,\text{C}\begin{cases}\text{ONa}\\ \text{J}\end{cases}\text{—}\,\underset{\text{CH}}{\overset{\text{CH}_3}{|}}\text{—} =$$

$$\text{—CO—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{—} + \text{NaJ.}$$

Die Möglichkeit dieser Auffassungsweise ist auch heute nicht in Abrede zu stellen, indessen haben weitere Versuche mit diesen Körpern eine zweite Auffassung in den Vordergrund gebracht, die ich hervorheben möchte.

Durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Natriummalonsäureester ist[2]) früher eine Verbindung beschrieben, die damals als das Monoanilid des Methenyltricarbonäthers aufgefasst wurde; jetzt aber, da man weiss, dass Natrium an Sauerstoff und nicht an Kohlenstoff gebunden ist, liegt die Auffassung derselben als eines Urethanderivats nahe. Diese

---

essigester stattfindet, nur dann vor sich gehen könne, wenn die Verwandtschaftsverhältnisse bedeutend zu Gunsten des Sauerstoffs ausfallen. Nimmt man ein schwach positives Metall wie Quecksilber, dem, nach den Versuchen von Kutscherow, Hofmann und Dimroth, eine bemerkenswerthe Affinität zum selbst schwach negativen Kohlenstoff zukommt, so fällt der Grund einer solchen Umlagerung bei Einführung desselben in Acetessigester fort, und mit Dimroth (Ber. 31, 2156) glaube ich, dass in dem von Hofmann (ibid. 2256) dargestellten Quecksilberacetessigester das Metall zum Theil an Kohlenstoff gebunden ist.

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 487; 46, 189.

[2]) Dies. Journ. [2] 35, 451.

Reaction auf Natriumacetessigester angewandt, liefert ein Additionsprodukt, dessen Bildung am einfachsten folgender Deutung unterliegt:

$$CH_3—CONa=CH—COOC_2H_5 + C_6H_5NCO =$$
$$C_6H_5—N—C(ONa)(O—C=CH—COOC_2H_5)(CH_3).$$

Besitzen nun die angeführten Verbindungen derartige Urethanconstitutionen, so sollten durch Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd verschiedene Verbindungen aus denselben entstehen:

$$C_6H_5—NH—C(=O)—O—C(CH_3)=CH—COOC_2H_5 + H_2O =$$
$$C_6H_5—NH—C(=O)—O—C(CH_3)=CH_2 + C_2H_5OH + CO_2.$$

$$C_6H_5—NH—C(=O)—O—C(OC_2H_5)=CH—COOC_2H_5 + H_2O =$$
$$C_6H_5—NH—C(=O)—OC_2H_5 + C_2H_5OH + CO_2.$$

Der Versuch zeigte indessen, dass bei ähnlicher Behandlung die Acetessigesterverbindung in Essigsäure und das Monanilid der Malonsäure zerfiel, während aus dem Malonderivat Kohlensäure und das nämliche Anilid gewonnen wurde. Dass über die Constitution dieses Anilids kein Zweifel war, bewies ihr Zerfallen beim Erhitzen in Acetanilid und Kohlendioxyd. Offenbar ist in beiden Fällen die Reaction unter Bildung von C-Homologen[1]) vor sich gegangen:

---

[1]) Entsprechende Resultate sind mit Anwendung von Phenylsenföl erhalten worden.

$$CH_3—CONa\cdot CH—COOC_2H_5 + C_6H_5NCO = CH_3—CO—CH(—N(C_6H_5)—C(=O)—O—Na)—COOC_2H_5$$

$$H_5C_2OOC—CH\cdot C(ONa)(OC_2H_5) + C_6H_5NCO = H_5C_2OOC—CH(—N(C_6H_5)—C(=O)—O—Na)—COOC_2H_5$$

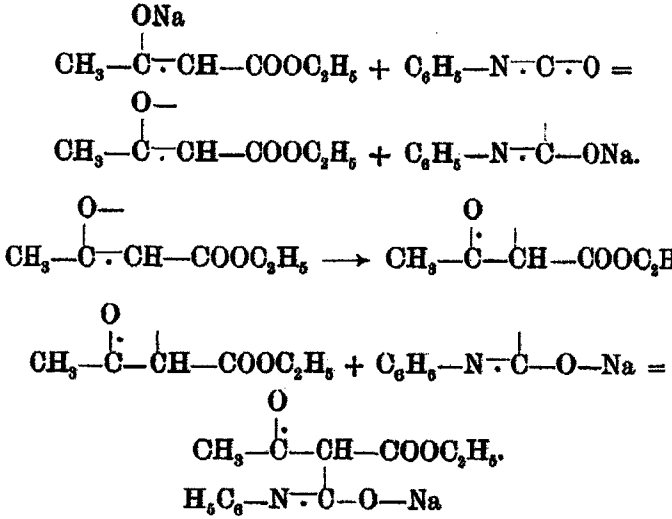
Das gleiche Resultat wurde mit Natriumformylessigester erhalten, denn dass es sich auch hier um Bildung eines Kohlenstoffhomologen und nicht um ein Urethanderivat handelt, wurde durch die Existenz des Formyls im Produkt bewiesen[1]):

$$H_5C_2OOC—CH\cdot CHONa + C_6H_5NCO = H_5C_2OOC—CH(—N(C_6H_5)—C(=O)—O—Na)—CHO$$

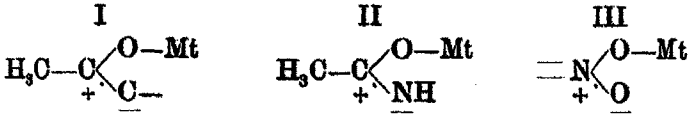
Da mit Phenylisocyanat eine Trennung in einen positiven und negativen Theil ausgeschlossen ist, so drängte sich die Ueberzeugung auf, dass eine andere Additionsweise in diesem Fall vor sich gehen muss. Es handelt sich hier um Reactionen, bei denen die beiden Reagentien ungesättigte Körper darstellen, und der Grund dieser Reactionen liegt nicht allein in der grösseren Sättigung der ungesättigten Kohlenstoffatome, sondern auch darin, dass der entstehende Körper, im grösseren Verhältniss als Acetessigester und die verwandten Verbindungen, das Metall zu neutralisiren vermag. Das Wesen der Reaction besteht in dem Uebergang von Metall an den Sauerstoff des Isocyanats, wodurch ungesättigter Sauerstoff und Kohlenstoff auftreten, und es findet theils in Folge des grossen Polymerisationsstrebens von Kohlenstoff eine Umlagerung des Acetessigesterrestes statt. Da die beiden Reste nun einen einmal ungesättigten Kohlenstoff enthalten, so findet sofort Kohlenstoffbindung statt. Diese Vorgänge können auch graphisch dargestellt werden[2]):

[1]) Michael, Ber. 29, 1795.

[2]) Es soll hiermit nicht gemeint sein, dass diese verschiedenen Phasen der Reaction nicht von Anfang an vorher bestimmt sind.



Es lässt sich nicht verkennen, dass diese Anschauungsweise einer ziemlich allgemeinen Anwendung fähig ist, und es lohnt sich, die Processe bei einigen Haupttypen von diesem Standpunkt aus zu betrachten. Als Beispiele kommen



in Betracht.[1]) Der Vorgang bei der Einwirkung von Methyljodid auf Derivate dieser Typen lässt sich so auffassen, dass die Trennung des Methyls vom Jod hauptsächlich durch die Verwandtschaft von Metall zu Jod, verbunden mit der von an Metall gebundenem Sauerstoff, oder von einem der ungesättigten Atome zum Methyl bedingt wird. Je positiver das Metall ist, desto mehr geht die Reaction zu Gunsten der Verbindung von Methyl mit dem negativsten der ungesättigten Atome vor sich, da die Verwandtschaft des direct mit Metall verbundenen Sauerstoffs zum positiven Methyl relativ bedeutend mehr vermindert wird, als die eines räumlich viel entfernteren, ungesättigten Atoms. Es wird daher in diesem Falle die Tendenz nach Verbindung des ungesättigten Atoms mit Methyl

[1]) Unter Mt wird Metall verstanden.

vergrössert. Wenn man dagegen die Verwandtschaften der ungesättigten Atome in irgend einer Weise so abändert, dass ihre Affinität zum Methyl mehr als die des Metall-Sauerstoffs verringert wird, so wird durch diese Aenderung die Tendenz der Reaction, durch Substitution zu erfolgen, begünstigt. Mit Natriumacetessigester und Methyljodid geht die Reaction unter Bildung von C-Homologen vor sich, daher entsteht entweder durch Addition in der Weise, wie früher auseinandergesetzt wurde[1]), oder indem die Verwandtschaften von Natrium zum Jod und des Methyls zu dem relativ negativsten der ungesättigten Kohlenstoffatome die Oberhand gewinnt; auch mit dem unstabilen Silberacetessigester, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, bildet sich Methylacetessigester, obwohl nicht mit der Leichtigkeit und der Ausbeute, wie bei der Anwendung von Natriumacetessigester. Ersetzt man Methyl im Natriumacetessigester durch das relativ negative Carbäthoxyl, so nimmt die Verwandtschaft von dem an Metall gebundenen Sauerstoff zum Methyl zu, während die Polymerisationsfähigkeit des ungesättigten Methinkohlenstoffatoms abnimmt; es wird daher die Substitution begünstigt, und in der That ist die Bildung von C-Homologen aus Kaliumoxalessigester schwierig und nur mit geringer Ausbeute ausführbar.[2]) Wenn im Kaliumoxalessigester nur wenig Streben zur C-Homologie vorliegt, so muss durch Ersatz von Kalium durch das weniger positive Silber die O-Homologie begünstigt werden, und wirklich erhält man Methoxylfumarester reichlich auf diese Weise.[3]) Ersetzt man Carbäthoxyl im Natriumacetessigester durch das negative Radical Acetyl, so muss dadurch die Polymerisationsfähigkeit

---

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 487. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, zu erklären, dass van't Hoff (Ansichten I, 225, 244 u. a. S.) zuerst darauf hinwies, dass einige von den Reactionen, die man immer als Substitutionsprocesse auffasste, ebenfalls durch Addition erklärt werden können; aber es wurde die Addition nur als eine Möglichkeit erachtet, und die Hypothese nur vorübergehend ausgesprochen. Ich spreche auch hier mein Bedauern aus, dass zur Zeit meiner früheren Arbeit ich mit dem Inhalt dieses Buches nicht bekannt war und es daher damals nicht citirte.

[2]) Wislicenus und Arnold, Ann. Chem. 246, 336. Es entsteht wahrscheinlich auch etwas von dem O-Homologen.

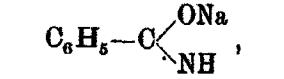
[3]) Nef, das. 276, 226.

des mit Acetyl direct verbundenen, ungesättigten Kohlenstoffs bedeutend, die Verwandtschaft des räumlich entfernteren, an Metall gebundenen Sauerstoffs für Methyl weniger vermindert werden, wodurch die Tendenz zur Bildung von C-Homologen geringer wird, und diesen Verhältnissen entsprechend geht die Einwirkung von Methyljodid auf Natriumacetylaceton[1]) nur bei höherer Temperatur und mit keiner guten Ausbeute vor sich. Erniedrigt man noch mehr die Polymerisationsfähigkeit dieses ungesättigten Kohlenstoffs mit gleichzeitiger Erhöhung der Verwandtschaft des Metall-Sauerstoffs für Methyl, wie bei dem Ersatz von Natrium durch Silber stattfinden muss, so entsteht jetzt nur das O-Homologe.

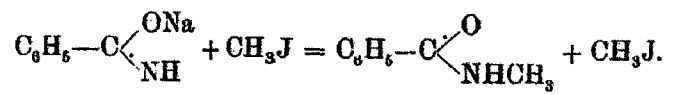
Ersetzt man im Methylchlorid das Methyl durch ein negatives Radical, so wird die Richtung der Reaction davon abhängen, ob die dabei stattfindenden Verwandtschaftsänderungen zu Gunsten des Metall-Sauerstoffs, oder des negativsten der ungesättigten Kohlenstoffatome ausfallen, und sie kann daher von der Negativität des Radicals abhängen. Während die Alkylhalogene mit Natriumacetessigester lediglich C-Homologe liefern, entsteht mit Chlorkohlensäureäther neben C- zum grössten Theil ein O-Derivat, und in diesem Fall hat daher die Verminderung der Affinität von Sauerstoff, durch Anwendung von Carbäthoxyl anstatt Methyl, einen geringeren Einfluss als die Herabdrückung der Polymerisationsfähigkeit der Kohlenstoffatome ausgeübt. Es wird weiter unten gezeigt, dass ein negatives Atom gegen eine extreme Negativirung geschützt wird, und dieser Fall kommt bei der Anwendung von Acetylchlorid vor. Obwohl die Polymerisationsfähigkeit der Kohlenstoffe in diesem Fall geringer ist, als beim Gebrauch des Chlorkohlensäureesters, geht doch wegen des Schutzes von Sauerstoff gegenüber dem stark negativen Acetyl die Bildung eines C-Homologen vor sich. Die Gleichgewichtsverhältnisse bei diesem Typus sind fast mit einer empfindlichen Wage zu vergleichen, indem eine nur geringe Aenderung nach der einen oder anderen Richtung in den Reactionsprodukten sich erkennen lässt, und bei keiner anderen Gruppe kommt die völlige Unzulänglichkeit der Substitutionsauffassung deutlicher zu Tage.

[1]) Dunstand u. Dymond, Journ. Chem. Soc. 59, 428. Wahrscheinlich entsteht auch etwas von dem O-Homologen.

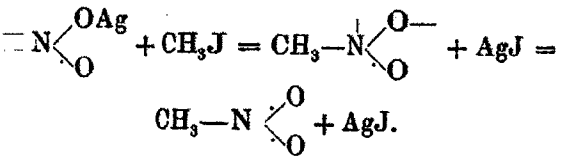
Die Einwirkung von Methyljodid auf eine Substanz vom Typus II, wie z. B.:



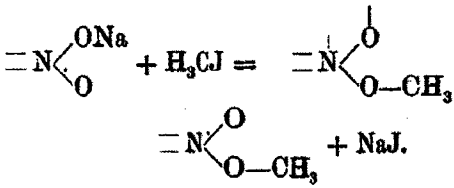
ist der Natriumacetessigesterreaction ganz analog. Weil das Natrium die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Methyl stark herabdrückt, so geht dieses Radical, unter Sättigungswechsel, zum ungesättigten Stickstoff:



Ersetzt man das Natrium durch das weniger positive Silber, so finden Affinitätsänderungen zu Gunsten des Sauerstoffs statt, und es bildet sich nun das O-Homologe. In den Metallnitriten findet man eine noch grössere Complicirung der Verwandtschaftsverhältnisse, da hier nicht allein die Affinität von Metall- und ungesättigtem Stickstoff zur Geltung kommen, sondern auch die des ungesättigten Sauerstoffs; ob die Reaction von Alkyljodid auf dieselben unter Bildung von O- oder N-Homologen vor sich gehen wird, liess sich theoretisch nicht voraussehen. Geht man indessen von der alleinigen Bildung des Nitromethans aus Silbernitrit und Methyljodid aus, so kann man das Verhalten der homologen Alkyljodide verfolgen. Nach der angenommenen Betrachtungsweise geht diese Reaction auf folgenden Weg vor sich:



aus der grösseren Negativität desselben hervor, ein Verhältniss, das sich sehr klar in den Affinitätsverhältnissen von Wasserstoff und, um ein extremes Beispiel zu nehmen, von Kalium gegen Stickstoff und Sauerstoff zeigt. In der Anwendung von Aethyljodid muss demgemäss ein zu Gunsten des Sauerstoffs liegender Verwandtschaftswechsel vorhanden sein, und dass ein Theil des Aethyls an Sauerstoff unter Nitritbildung geht, ist deshalb verständlich. Mit jeder neuen Erhöhung der Positivität des Alkyls wird entsprechend weniger Nitroalkan gebildet, und wenn man ein so positives Radical wie das tertiäre Butyl in Anwendung bringt, so entsteht fast lediglich der salpetrigsaure Ester. Durch Austausch von Silber im Silbernitrit durch Natrium wird die Verwandtschaft von den nichtmetallischen Atomen zum Methyl vermindert, und zwar ist diese Herabdrückung weit grösser bei dem direct verbundenen Sauerstoff, als beim Stickstoff, und wegen der grösseren räumlichen Annäherung bedeutender beim Stickstoff, als bei dem ungesättigten Sauerstoff. Durch obige Veränderung muss daher das Streben des Methyls, sich mit dem ungesättigten Sauerstoff zu verbinden, hervortreten, und in der That hat man die Entstehung von Nitromethan auf diese Weise nicht beweisen können:



Es ergiebt sich aus dem Vorhergehenden, dass ein positiveres Alkyl als Methyl ebenfalls nur Nitrit liefern kann, kommt dagegen ein weniger positives Radical als Methyl ins Spiel, so muss der entgegengesetzte Verwandtschaftswechsel stattfinden, daher zu Gunsten des Stickstoffs; und in der That, mit Chloressigsäure gewinnt man wieder zum Theil das Nitroderivat.[1])

[1]) Nach Versuchen, die W. H. Graves in meinem Laboratorium angestellt hat, liegt CH_2—COOH der Grenze der Nitrobildung nahe, denn während man mit Bromessigsäure etwa 50 % Nitromethan gewinnt, ent-

Die eben discutirte Anschauungsweise ist nicht allein die einheitlichste, die bisher vorgeschlagen wurde, sondern sie ist unbedingt bei gewissen Classen von Reactionen der früher vorgebrachten Additionshypothese vorzuziehen. In welchem Fall die neue oder die alte Erklärung anzuwenden ist, lässt sich in den meisten Fällen aus dem chemischen Charakter des betreffenden Körpers voraussehen. So ist z. B. ohne Bedenken anzunehmen, dass Methyljodid mit Kaliumsulfid unter vorangehender Bildung eines Additionsproduktes reagirt, denn der relativ weit weniger positive Schwefel des Alkylsulfids vermag Jod von Methyl zu trennen und dieselben zu addiren; aber eine ähnliche Annahme für den Stickstoff des Silbernitrits ist jedenfalls vom theoretischen Standpunkte aus etwas misslich. Man muss in diesem Falle annehmen, dass das verhältnissmässig wenig positive Silber den negativen Einfluss von zwei Sauerstoffatomen mehr als ausgleicht, und noch dazu ist dieses Silber räumlich in einer ungünstigeren Stellung als die letzteren Atome; denn wenn sich ein Stickstoffatom nicht in einem relativ positiven Zustand befindet, welcher annähernd dem Stickstoff des Ammoniaks zur Seite steht, so ist die Annahme der Additionsfähigkeit von Alkyljodid zu demselben jedenfalls ohne experimentelle Analogie. Die alte Idee, dass bei jeder doppelten Umsetzung es sich nur darum handele, Stoff einer Art genau an den Ort von Stoff anderer Art zu setzen, verschwand mit dem Beweis der Constitution von Natriumacetessigester aus der Wissenschaft, und an Stelle derselben kommt folgende, unbedingt umfassendere und rationellere Auffassung.

Die günstigste chemische Neutralisation bei jeder Umsetzung wird dadurch erreicht, dass die mit den ausgeprägsten chemischen Eigenschaften begabten Atome oder Radicale sich vereinigen; im Falle die reagirenden Körper keine ungesättigten Atome oder Atomsysteme mit sogenannter doppelter Bindung mit gleichzeitiger Möglichkeit eines Sättigungswechsels unter denselben enthalten, so verbinden sich die übrigbleibenden Reste. Andernfalls hängt der weitere

steht nur eine Spur Nitroäthan mit α-Brompropionsäure. Merkwürdigerweise ist diese Verminderung der Ausbeute ähnlich der, die stattfindet, wenn man vom Methyl zum Aethyl übergeht.

Verlauf der Reaction von den Affinitätsverhältnissen der Atome ab, die sich an dem Umsatz betheiligen können.

Bei der Betrachtung über die beim Ersatz von Metall durch ein organisches Radical stattfindenden Vorgänge ist stillschweigend angenommen worden, dass die nichtmetallischen Atome im gleichen Maasse durch den Umtausch verändert werden. In Betreff dieser Frage hat van't Hoff[1]) helles Licht verbreitet, indem er zeigte, dass durch die Stellung des Kohlenstoffs im periodischen Systeme das Element nicht allein äusserst empfindlich gegen chemische Einflüsse wird, sondern die Eigenschaftsänderungen in der Richtung dieser Einflüsse sich bewegen.[2]) Diese Eigenschaft des Kohlenstoffs spielt eine so bedeutungsvolle Rolle in der organischen Chemie, dass ich für die Erscheinung einen besonderen Namen vorschlage, indem dieselbe als chemische Plasticität bezeichnet wird.[3])

Von demselben Forscher wurde weiter nachgewiesen, dass Kohlenstoff an dem Wendepunkt der Affinitätenunterschiede für die verschiedensten Elementenpaare steht, woraus die Fähigkeit des Elements, sich mit den meisten anderen Elementen zu verbinden, erhellt.[4]) Das Zusammenwirken dieser Eigenschaften bedingt zum nicht geringen Theil die eigen-

---

[1]) Ansichten I, 280; II, 242. Der grossen Wichtigkeit halber, erlaube ich mir folgenden Auszug: „Diesem Einflusse ist nicht das genannte Element allein unterworfen, sondern er scheint sich überall geltend zu machen; nur beim Kohlenstoff jedoch spielt er eine so bedeutende Rolle, einerseits weil Kohlenstoff bei seiner hohen Werthigkeit so verhältnissmässig viel eines beeinflussenden Elements zu binden vermag, andererseits in Folge des Zusammentreffens hiervon mit dem eben Angeführten: je indifferenter der Affinitätscharakter eines Elements ist, desto schärfer müssen die ändernden Einflüsse sich ausdrücken, weil das Zeichen der Wärmetönung dann leicht umgekehrt wird" (II, S. 242).

[2]) In letzterer Beziehung hat Markownikoff (Ann. 146, 344) schon früher eine ähnliche Annahme gemacht.

[3]) Nur ein Element, der Wasserstoff, ist in seiner chemischen Plasticität dem Kohlenstoff einigermaassen zur Seite zu stellen. Es ist schwer zu verstehen, dass diese Grundbegriffe der organischen Chemie fast nie in den chemischen Lehrbüchern berücksichtigt werden.

[4]) Das. II, 241.

thümliche Stellung des Kohlenstoffs. Man kann ohne Uebertreibung behaupten, dass ein inneres Verständniss der organischen Chemie ohne genügende Berücksichtigung dieser Betrachtungen unmöglich ist.

Wendet man den Begriff der chemischen Plasticität des Kohlenstoffs auf obige Auffassung der Acetessigestersynthesen an, so sind die beobachteten Verschiedenheiten noch leichter verständlich. Im Natriumacetessigester ist Metall-Sauerstoff und Methinkohlenstoff in der gleichen Stellung gegen Methyl; ersetzt man nun diese Gruppe durch das negative Carbäthoxyl, so findet beim Methinkohlenstoff eine relativ viel grössere Negativitätserhöhung statt, als beim Metall-Sauerstoff, und bei der Einwirkung von Methyljodid wird die Möglichkeit der C-Bindung desto geringer. Es wird hier dieser Gegenstand nicht weiter verfolgt, da die Nothwendigkeit des Begriffs im Laufe dieser Betrachtungen auf die verschiedenste Weise dargethan werden soll.

Gerade wegen der plastischen Natur des Kohlenstoffs muss man stets die Qualität der damit verbundenen Elemente im Auge halten und bei Kohlenstoffderivaten nicht auf die Anwesenheit gewisser Radicale, sondern auf die Eigenschaften und die Anordnung der Atome selbst zurückgehen. Das Auftreten eines aus Wasserstoff und einem Nichtmetall bestehenden positiven Radicals ist nur bei einem Element wie Kohlenstoff möglich[1]), indem nur bei diesem Element die dazu nöthige Werthigkeit, die Plasticität und die Verwandtschaftsverhältnisse zusammenfallen. Schon beim Silicium findet sich eine so überwiegende Affinität desselben zu Gunsten negativer Elemente im Vergleich mit Wasserstoff, dass ein entsprechendes, positives, beständiges Radical unmöglich ist. Es ist üblich, ein positives organisches Radical, wie Methyl, einem Metallatom zu vergleichen, aber dieser Vergleich ist nur äusserlich; denn beim Metallatom handelt es sich nur um die mittelbare Affinität desselben, während die Verwandtschaftsverhältnisse beim Methyl viel complicirter sind. In letzterem Falle handelt es sich nicht allein um die mittelbare Affinität

[1]) Nach Ostwald soll NH_2 positiv sein; es wird aber weiter unten gezeigt, dass man diese Ansicht modificiren muss.

von Kohlenstoff, sondern um die mittelbare und unmittelbare der Wasserstoffatome, und diese Verhältnisse, verbunden mit der Plasticität des Kohlenstoffs, sind die Ursache von dem der Erwartung nicht entsprechenden Verhalten einiger Kohlenstoffderivate, wie z. B. der auffallenden Beständigkeit des Kohlenstofftetrachlorids.

Bekanntlich lassen sich die Metalle von den Nichtmetallen einerseits durch das verschiedene Verhalten ihrer Hydroxyde gegen Salzsäure, andererseits durch das der Chloride in ihrem Verhalten gegen Wasser unterscheiden. Der Grund dieser Verschiedenheit ist leicht verständlich, denn die Umsetzungen mit den nichtmetallischen Chloriden und metallischen Hydraten gehen mit Entropievermehrung vor sich, während die der metallischen Chloride und nichtmetallischen Hydrate nur unter Entropieverlust stattfinden können.[1]) Der Stellung des Kohlenstoffs unter den Nichtmetallen gemäss sollte man erwarten, dass Kohlenstofftetrachlorid, ähnlich dem entsprechenden Siliciumderivat, leicht mit Wasser sich umsetzen würde. Nach Regel VIII bewirkt die Einführung eines negativen chemischen Einflusses an die Stelle von Wasserstoff eine Lockerung der Affinität des Kohlenstoffs zu allen anderen damit verbundenen Elementen, und man könnte wohl meinen, dass dieser Satz auch bei der Einführung des Halogens gelten sollte; allein es ist eine bekannte Thatsache, dass die Umtauschfähigkeit solcher Halogenderivate mit jedem neuen Ersatz des Wasserstoffs durch Halogen stark abnimmt. Wie soll man nun dieses von der Regel abweichende Verhalten erklären?

Es ist auch van't Hoff's[2]) Verdienst, zuerst die natürliche Zergliederung der Verwandtschaften von nicht direct an einander gebundenen Atomen hervorgehoben zu haben. Nach seiner Annahme ist die Gesammtverwandtschaft, welche

[1]) Hierdurch findet der von van't Hoff (Ansichten II, 106—107) hervorgehobene Schutz von an Kohlenstoff gebundenem Sauerstoff durch negative Gruppen eine Erklärung. Es ist aber nachdrücklich hervorzuheben, dass es sich nur um Schutz gegen Elemente, die negativer als Sauerstoff sind, handelt.

[2]) Ansichten I, 284—285; II, 252—254. Dieselbe Annahme ist später von J. Wislicenus (Räuml. Anord., 14), und von Baeyer (Ann. Chem. 258, 185) von Neuem gemacht worden.

zwei solche Atome auf einander ausüben, in 2 Factoren zerlegbar; einen mittelbaren, durch directe Bindung oder durch eine mehr oder weniger grosse Anzahl anderer Atome sich erstreckenden, und einen unmittelbaren Einfluss, welcher durch den Raum ausgeübt wird. Man darf wohl noch hinzufügen, dass diese Einflüsse in einem directen Verhältnisse zu der räumlichen Entfernung der betreffenden Atome stehen.

Bringt man nun ein Wasserstoffatom zu an Chlor gebundenem Kohlenstoff, so wird die Verwandtschaft letzterer Elemente zu einander nicht allein durch den Zuwachs der Positivität des Kohlenstoffatoms vermehrt, sondern auch durch die unmittelbar wirkende Verwandtschaft von Wasserstoff zu Chlor; bringt man dagegen Sauerstoff hinzu, so geht eine Verminderung der Affinität von Kohlenstoff zu Chlor vor sich, und es kann derselben die nur höchst geringe Verwandtschaft von Chlor zu Sauerstoff entgegenwirken. Bringt man anstatt Sauerstoff noch Chlor zum Kohlenstoff, so sollte ebenfalls ein Verlust der Verwandtschaft zwischen dem Kohlenstoff und dem ersten Chloratom stattfinden; entgegen dieser Lockerung aber tritt die bekannte grosse Anziehung von zwei Chloratomen in Wirkung. Der Grad der unmittelbaren Anziehung zweier Chloratome hängt aber offenbar hauptsächlich davon ab, ob das Halogen seine Eigenschaften in der Verbindung beibehalten hat. Im Calciumchlorid z. B. darf man sicher annehmen, dass das Halogen eine wesentliche Veränderung erlitten und daher die im freien Chloratome liegende Anziehung zu einander stark abgenommen hat; wenn dagegen Chlor mit dem plastischen und chemisch indifferenten Kohlenstoff in Verbindung ist, so muss solches Chlor in weit grösserem Masse die Ureigenschaften des freien Atoms beibehalten. Uebt nun diese unmittelbare Anziehung von Chlor zu Chlor eine grössere Kraft aus, als die durch Zusatz des zweiten Chlors bedingte Lockerung von Kohlenstoff zum ersten Chlor, so muss das Hinzufügen des zweiten Chloratoms eine Verminderung der Reactionsfähigkeit des Chlors zur Folge haben. Jeder neue Chlorzusatz bewirkt eine Aenderung in den Eigenschaften des Kohlenstoffs in der Richtung des Halogens, und es muss daher der chlorreichere Kohlenstoff noch weniger als vorher die unmittelbare Anziehungskraft der Chloratome aufheben; offenbar geht aus diesem Verhältniss

hervor, dass mit jedem neuen Zutritt von Chlor eine relative Zunahme der Festigkeit des Chlors im Molekül erfolgt.[1])

Vergleicht man die Glieder jeder einzelnen Gruppe der Nichtmetalle unter einander, so ist eine bekannte Regel, dass die Anziehung der Atome unter sich selbst mit Verminderung ihrer nichtmetallischen Natur abnimmt, und diese Aenderung in dem Charakter des Atoms muss offenbar auch bei organischen Verbindungen zum Vorschein kommen. Es wird in der That später nachgewiesen, dass diesem Factum eine Rolle bei gewissen Reactionen zukommt. Weiter ist evident, dass die Anziehung der Chloratome nicht nur dann auftreten wird, wenn dieselben an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind, sondern auch wenn sie an verschiedene Kohlenstoffatome vertheilt sind, und zwar in abnehmender Stärke, je entfernter die Atome auseinanderliegen. Man vergleiche als Beispiel die Beständigkeit der Kohlenstoffbindung im Perchloräthan mit der Lockerung derselben in Trichloressigsäure. Sobald das Halogen an einem Kohlenstoffatom durch Sauerstoff ersetzt wird, lassen sich die Kohlenstoffatome leicht von einander trennen.

Die eben gemachte Annahme der Anziehung von Halogen zu Halogen (Regel V) ist zum Verständniss der Additionsreactionen bei halogenhaltigen Derivaten absolut nothwendig, denn dadurch kann die jetzige grosse Verwirrung in diesem Gebiet durch ein einheitliches Gesetz ersetzt werden. Ist die obige Annahme richtig, so folgt, dass der Ersatz von einem an ungesättigten Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff durch Brom eine Vermehrung der Verwandtschaft für Brom an dieser Stelle zur Folge hat. Im $H_3\overset{3}{C}-\overset{2}{C}Br-\overset{1}{C}H_2$ steht $\overset{2}{C}$ daher nicht allein unter dem directen positiven Einfluss von Methyl, sondern die Gegenwart von Brom bedingt eine grössere Anziehung zum Brom. Es sind daher zwei Einflüsse an $\overset{2}{C}$, die romanziehend wirken, unddie Angabe von Reboul[2]), es bilde

[1]) Man vergleiche die früheren Betrachtungen von Kekulé (Ann. 137, 174), Baeyer (das. Suppl. 5, 84), Markownikoff (das. 146, 346 bis 351) und Armstrong (Journ. Chem. Soc. 54, 550) über diese Frage. Die obige Hypothese lässt sich weiter ausführen, und kann zur Erklärung vieler anorganischen Erscheinungen angewandt werden.

[2]) Ann. Chim. [5] 14, 465.

sich bei der Addition von Bromwasserstoff nur $H_3C—CBr_2—CH_3$, kann nicht befremden. Im $H_3\overset{3}{C}—\overset{2}{C}H—\overset{1}{C}HBr$ sind die Verhältnisse andere; denn hier wirken die Factoren, welche die Bromanziehung begünstigen, nicht auf den nämlichen, sondern sie vertheilen sich auf die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome; man kann daher sagen, dass dieselben einander entgegenwirken. Es ist aus diesem Sachverhalt ersichtlich, dass die Bromwasserstoffaddition in diesem Fall zur Bildung eines Gemisches von Propylen- und Propylidenbromid führen muss, wie dies in der That der Fall ist.

Aus den experimentellen Versuchen, welche zur Bestätigung dieses Gesetzes angestellt wurden[1]), wird an dieser Stelle die Addition von Bromwasserstoff zu β-Brompseudobutylen hervorgehoben. Wenn β-Brompropylen und Bromwasserstoff 2-Dibrompropan liefern, so sollte nach obigem Gesetz aus derselben Säure und 2-Brombuten-2 nicht 2-Dibrombutan als einheitliches Additionsprodukt entstehen, sondern dieser Verbindung muss Pseudobutylenbromid beigemischt sein, denn die Methyle im Brompseudobutylen neutralisiren einander. Diese Addition ist schon von Wislicenus und Hölz[2]) ausgeführt worden, und ihren Angaben gemäss entsteht 2-Dibrombutan. Es haben indessen später Faworsky und Debout[3]) nachgewiesen, dass Wislicenus und Hölz mit einem Gemenge von Butin-1 und Butin-2 gearbeitet haben[4]) und dass das vermeintliche reine 2-Brombutylen-2 daher mit 2-Brombutylen-1 gemischt war. Man

---

[1]) Dieselben werden im speciellen Theil beschrieben, wo auch der Versuch gemacht wird, den räthselhaften Einfluss der Verdünnung auf den Verlauf von Halogenwasserstoffaddition zu erklären.

[2]) Ann. Chem. 250, 231.

[3]) Dies. Journ. [2] 42, 149.

[4]) Ich kann die Angaben von Faworsky über den Siedepunkt von Butin-2 bestätigen. Das Produkt von Wislicenus, welches annähernd den Siedepunkt von Butin-1 hatte, und etwa 10 Grad niedriger als Butin-2 siedete, muss sehr beträchtliche Mengen von Butin-1 enthalten haben. Bis Wislicenus beweist, dass die neuen geometrischen Halogenderivate von Propylen und Butylen wirklich existiren, sind diese vermeintlichen Körper aus der Liste bekannter Verbindungen zu streichen; denn seine früheren Angaben sind zum Theil nachweislich unrichtig und zum Theil sehr problematisch.

hätte schon aus dieser Thatsache schliessen können, dass die betreffenden Angaben von Wislicenus ungenau sind, denn Reboul[1]) hat die Bildung von normalem Butylenbromid aus letzterer Verbindung beobachtet. Die experimentellen Angaben von Wislicenus sind indessen noch unbegreiflicher, da ich, von reinem Butin-2 ausgehend, das 2-Brombutylen-2 dargestellt und gefunden habe, dass letztere Verbindung und Bromwasserstoff, der Hypothese gemäss, ein Gemisch von 2-Brombutan und Pseudobutylenbromid liefert, worin letztere Verbindung in kleinerem Verhältnisse vorkommt.

Die Zurückführung des sonderbaren Verhaltens mehrfach halogenirter Kohlenwasserstoffe auf die Eigenschaften der Atome, weist den Weg an, welchen die organische Chemie einschlagen muss; denn sobald man ein tieferes Verständniss organischer Reactionen erlangen will, stösst man auf die Nothwendigkeit, nicht nur die Verwandtschaftsverhältnisse auf grössere Bruchtheile des Moleküls, sondern bis zu den Atomen selbst zurückzuführen, und es gilt dies auch für die räumlichen Verhältnisse. Um diesen Gegenstand weiter zu verfolgen, ist es nöthig, eine Reihenfolge aufzustellen, welche den Gesammteinfluss, daher die Summe der mittelbaren und unmittelbaren Einflüsse, von den Atomen einer normalen organischen Verbindung darstellt, und die folgende Skala entspricht unseren jetzigen Kenntnissen am besten:[2])

1—2—3—5—6—4—7—9—10—11—8.

---

[1]) Ber. 24, 305 c.

[2]) Diese Verhältnisse beziehen sich auf Atome, die um zwei an einander gebundene Kohlenstoffatome gruppirt sind, und durch 1—2 werden direct verbundene Atome bezeichnet. Die relativen Stellungen von 9, 10 und 11 unter einander sind unsicher; überhaupt kann nicht nachdrücklich genug hervorgehoben werden, dass diese Zusammenstellung nur provisorisch ist, und die weitere experimentelle Bearbeitung des Gebietes eine grössere Complicirung dieser Verhältnisse zur Folge haben kann. Man kann schon jetzt, wie später entwickelt wird, mit Bestimmtheit annehmen, dass die räumlichen Lagen von Seitenketten verschieden von denen der normalen Kette sind, und nicht mit den Voraussetzungen der van't Hoff'schen Hypothese übereinstimmen.

Die angewandte Numerirung der Atome folgt, so weit wie möglich, der Genfer Nomenclatur, und die Stellungen der Atome in einer Kette

Von diesem Standpunkt aus wollen wir die Frage von der Positivität des Methyls, sowie die nie bestrittene Annahme, dass dieses Verhältniss in allen Fällen gültig ist, erörtern.

Geht man von CH_4 aus und ersetzt man eines der Wasserstoffatome durch C, so muss im $\overset{2}{C}-\overset{1}{C}H_3$ das $\overset{1}{C}$ bedeutend negativer als vorher sein; bringt man zu $\overset{2}{C}$ 3 Wasserstoffatome, so hat der Versuch uns gelehrt, dass $\overset{1}{C}$ nun positiver ist als im CH_4. Offenbar kann dies nur daher kommen, dass der Gesammteinfluss von $\overset{3}{H}_3$ grösser, als der von $\overset{2}{C}$ ist.

Während die Stellungen 2 und 3 von der allergrössten Bedeutung sind, findet man, dass 4 untergeordneter ist, und zwar spielt sie eine geringere Rolle als 5 oder 6. Der Grund dieser Verhältnisse ist darin zu suchen, dass der mittelbare Einfluss von 4 geringer als 3 ist, und ungleich weniger bedeutet als 2; bei der Stellung 4 spielt sogar der mittelbare Einfluss eine so untergeordnete Rolle, dass man für die meisten Fälle 4—5—6—7 als gleichbedeutend annehmen darf. Offenbar handelt es sich von der Stellung 4 an weit mehr um die unmittelbare, räumliche Entfernung der Atome, und daher kommt es, dass 5 und 6 einen bedeutenderen Gesammteinfluss als 4 auf 1 ausüben.

Nach dieser Auseinandersetzung ist es wohl klar, dass die geläufige Annahme, es sei Methyl stets positiver als Wasserstoff, keineswegs selbstverständlich ist. Der Fall kann vorkommen, dass der negative Kohlenstoff des Methyls einen geringen mittelbaren, aber einen relativ grossen unmittelbaren Einfluss zeigt, während die drei Wasserstoffatome nur geringe Einflüsse nach den beiden Richtungen aufweisen, weshalb ein

---

werden auf $\overset{1}{C}$ bezogen. Bei den Seitenketten bedeutet der Index zu einer Zahl die Eintrittsstelle derselben in die Hauptkette. Es werden z. B. die Atome des Aethyl-2-pentans auf folgende Weise beziffert:

$$\overset{6}{H_3}\overset{5}{C}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH}-\overset{1}{CH_3}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (3^2)CH_2(4^2)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (4^2)CH_3(5^2).$$

solches Methyl als negativ auftreten kann. Dass dies wirklich vorkommt, ist am besten an Beispielen zu zeigen.

Die bedeutungsvollen Untersuchungen von Ostwald[1]) über die Affinitätsgrössen organischer Säuren bieten besonders gute Anhaltspunkte zur Ermittelung der Gesammteinflüsse, denn die angewandten Methoden erlauben eine Feinheit und Genauigkeit der experimentellen Resultate, welche in keinem anderen Fall wieder vorkommt. Die Acidität einer Säure ist der Ausdruck der relativen Negativität seiner durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome, und wenn obige Reihenfolge die richtigen Verhältnisse repräsentirt, so müssen die bei ihrer Anwendung deducirten Schlüsse mit den zum Theil noch unverständlichen Versuchsresultaten von Ostwald im Einklang sein. Der Austausch von $\overset{4}{H}$ im

$$\overset{4}{H}-\overset{3}{C}(=\overset{2}{O})-\overset{1}{O}-H$$

durch $\overset{4}{C}\overset{5}{H}_3$ muss eine sehr bedeutende Verminderung der Acidität zur Folge haben, denn Kohlenstoff kommt in die untergeordnete Stellung 4, dagegen drei Wasserstoffatome in die bedeutungsvolle Stellung 5, und es fällt K etwa 12 Mal beim Uebergang von Ameisen- zu Essigsäure. Ein solcher Sprung in der Constante kann bei den einbasischen, gesättigten Fettsäuren nicht wieder vorkommen, denn bei der Bildung der nächsten Homologen handelt es sich um den Ersatz von einem H durch den negativen C, indem beide Atome sich in der wichtigen fünften Stelle befinden, und die drei neuen Wasserstoffatome kommen in die sechste, daher an einen minder einflussreichen Platz; hingegen kommt beim Uebergang von Ameisensäure zu Essigsäure der Kohlenstoff in die relativ unwichtigere vierte Stelle, während auf einmal drei wichtige $\overset{5}{H}$ eingeführt werden.[2])

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **3**, 170, 241 u. 370.

[2]) Als Ostwald (das. 382) zeigte, dass beim Uebergang von Bernsteinsäure zu Maleïnsäure der Werth von K etwa 180 Mal grösser wird, und bei abermaliger Abnahme von 2 Wasserstoffatomen eine organische Säure entsteht, deren Acidität der von Schwefelsäure nahe liegt, legte er Nachdruck auf die „eminent basische Natur des Wasserstoffs". Selbstverständlich handelt es sich um einen Vergleich zwischen Wasserstoff und

Die Einführung von $\overset{5\,6}{CH_3}$ Stelle von $\overset{5}{H}$ bringt den negativen $\overset{5}{C}$ an Stelle von $\overset{5}{H}$, gleichzeitig H_3 an den wichtigen Platz 6; offenbar wird der Einfluss von $\overset{6}{H_3}$ bedeutend durch $\overset{5}{C}$ vermindert, und der Uebergang zur Propionsäure findet deshalb mit einer Verminderung von nur zwei Drittheil statt. Ueber die Verhältnisse bei den höheren Homologen bemerkt Ostwald[1]): „Die Werthe für die drei ersten Glieder der Fettsäurereihe nehmen ab; die anderen bewegen sich ohne erkennbare Regelmässigkeit innerhalb enger Grenzen auf und ab. Insbesondere erscheint auffällig, dass Buttersäure etwas stärker ist, als Propionsäure."

Der Schritt von Propion- zu Buttersäure erfolgt durch Veränderung von H mit C, beide Atome in der wichtigen Stellung 6 und Zusatz von H_3 in die bedeutend entferntere Lage 7. Man ersetzt in einer einflussreichen Lage ein positives durch ein negatives Atom, und in eine untergeordnete Stellung werden 3 Wasserstoffatome gebracht. Offenbar sind dies völlig verschiedene Verhältnisse von dem Austausch von $\overset{4}{H}$ durch $\overset{4\,5}{CH_3}$ oder $\overset{5}{H}$ durch $\overset{5\,6}{CH_3}$, und in der That findet man, dass $\overset{6\,7}{CH_3}$ gegen $\overset{6}{H}$ nicht mehr als positives, sondern als ein sehr schwach negatives Radical wirkt, indem K sich von 0,00134 auf 0,00149 erhöht. Die nächste Homologe wird durch Ersatz von $\overset{7}{H}$ durch $\overset{7\,8}{CH_3}$ gebildet, und obwohl der Einfluss von 7 im Vergleich zu 6 gering ist, überwiegt er den von 8, also den der letzten Stellung. Hier treten wieder die Verhältnisse des Uebergangs von Propionsäure zu Buttersäure hervor, und es findet wieder eine geringe Vermehrung von K statt, welche von 0,00149 auf 0,00161 steigt. Von Valerian- zu Capronsäure erfolgt Ersatz von $\overset{8}{H}$ durch $\overset{8\,9}{CH_3}$, demnach wird ein Wasserstoffatom durch Kohlenstoff in eine unwichtige

Kohlenstoff, aber dazu Wasserstoff in einem besonderen räumlichen Verhältniss, da es sich hier um $\overset{5}{H}$ handelt. Ein einzelnes Wasserstoffatom in einer wichtigen Stellung ist eine nie zu vernachlässigende Grösse, denn, wie im Folgenden gezeigt wird, es kann dadurch der Verlauf einer Reaction zum Theil umgekehrt werden.

[1]) Das. S. 176.

Stellung eingeführt und drei Wasserstoffatome treten in die wichtigere Stellung 9. Hier ist wieder das Uebergangsverhältniss von Essigsäure zu Propionsäure, und in schönster Uebereinstimmung mit der Theorie fällt nun der Werth von K von 0,00161 auf 0,00145.[1]) Es werden diese Beispiele wohl hinreichen, um zu beweisen, dass man nicht mehr berechtigt ist, das Methyl ohne Weiteres als ein positives Radical anzusprechen, denn nicht allein kann der positive Werth desselben, je nach seiner Stellung, stark variiren, sondern dasselbe kann sogar schwach negativ werden.

Wie man bisher fast immer die innermolekularen Einflüsse nur auf kleine Bruchtheile des Moleküls zurückgeführt hat, ist dies auch bei den Betrachtungen über die Kettenbildung geschehen, wodurch der eigentliche Grund dieser Erscheinung zum Theil verdeckt wird. Die Reihenfolge der räumlichen Entfernung der Atome eines Fettderivats mit normaler Kohlenstoffkette ist verschieden von der, welche die Gesammteinflüsse der Atome darstellt. Soweit man bis jetzt urtheilen kann, wird sie durch folgende Reihe dargestellt:

1—2—5—6—4—3—7—9—10—11—8.[2])

Ich glaube die Anwendung dieser Gruppirung am besten durch Beispiele zeigen zu sollen und wähle dazu die Lacton- resp. Anhydridbildung.

Man pflegt die Lactonbildung aus den Salzen von γ- und δ-Bromsäuren in der Weise zu erklären, dass die räumliche Stellung von γ- und δ-CHBr zu -COONa eine Condensation zur Folge hat, indem Bromnatrium austritt. Wenn man auf

---

[1]) Diese Betrachtungen werden im speciellen Theil fortgesetzt. Sie weisen von Neuem darauf hin, dass Ostwald sicherlich nicht die Bedeutung dieser Untersuchungsweise zur Messung der Einflüsse von den räumlichen Lagen der Atome übertrieben hat, und es wäre die systematische Untersuchung einer grossen Anzahl von Fettsäuren in möglichst reinem Zustand von der grössten theoretischen Bedeutung, besonders wenn man Säuren von grossem Kohlenstoffgehalt untersuchen würde.

[2]) Die relativen Stellungen von 4, 3, und von 7 9, 10 und 11 untereinander sind nicht sicher.

die räumliche Entfernung des Halogens und des Metalls in diesen Gruppen zurückgeht — es ist ja die Affinität dieser Elemente, welche die Ringbildung veranlasst —, so erkennt man, dass dieselben in den räumlich relativ ungünstigen Stellungen 1 und 8 stehen. Die geläufige Auseinandersetzung vermeidet offenbar die richtige Erklärung zum Ausdruck zu bringen. Hjelt[1]), welcher zuerst die Lactonbildung auf räumliche Vorstellungen zurückgeführt hat, nahm an, dass die Wirkungssphären von Halogen und Natroxyl im obigen Beispiele, wenn sie durch 4 oder 5 Kohlenstoffatome getrennt sind, einander näher kommen, als wenn sie durch eine kleinere Kohlenstoffkette getrennt sind. J. Wislicenus[2]) verkannte ebenfalls die wahre Sachlage; denn er erklärte den Zerfall von Salzen der γ- und δ-Halogensäuren in Lactone durch die geringe Entfernung von Halogen und Metall; da aber dieselben den Stellungen 1 und 8 zukommen, so können sie räumlich einander nicht sehr nahe liegen; jedenfalls sind sie bedeutend entfernter, als in den Metallsalzen von α-Halogensäuren, die viel stabiler sind. α-Halogensaure Salze können nur ein dreigliedriges Lacton unter starker Spannung geben; wegen der Sauerstoffatome dürfte ein solches Derivat nicht beständig sein, sondern es würde unter Kohlendioxydbildung sich zersetzen; es steht der gegenseitigen Wirkung von Chlor des einen Moleküls auf Natrium eines zweiten Moleküls nichts entgegen, und aus dem gebildeten Ester geht nun eine weitere Chlornatriumbildung leicht vor sich, da die Bildung eines Sechsrings ohne viel Spannung geschieht.

Mit β-Halogensalzen ist ein ähnlicher Zerfall sehr erschwert, da er zum Achtring führen würde; es findet daher eine Lactonbildung statt, aber der Körper zerfällt, wegen der starken Spannung im Ringe, sofort in Kohlendioxyd und Alkylen.[3]) Dass die γ- und δ-Halogensalze in Lactone und Metallhalogen leicht zerfallen, geschieht daher nicht wegen Annäherung des Metalls und Halogens, sondern weil beständige Fünf- und Sechsringe unter geringer Spannung aus solchen Verbindungen gebildet werden

[1]) Ber. 15, 630.

[2]) Räumliche Anordnung, S. 68.

[3]) Die Versuche von Einhorn und von Baeyer haben bekanntlich gezeigt, dass gewisse Lactone auch beständig sein können.

können. Das Halogen besitzt auch bei entfernteren Lagen, die nöthige Verwandtschaft zum Metall, aber um lactonartige Derivate zu bilden, muss es eine mehr oder weniger grosse Spannung überwinden, und die spontane Ringbildung hängt nur davon ab, ob diese Affinität von Halogen zum Metall bei gewöhnlicher Temperatur genügend stark ist.

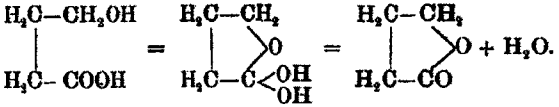
Die obige Reihenfolge der räumlichen Atomentfernungen kann auch als Ausdruck der periodischen Leichtigkeit der Kettenbildung[1]) bei Homologen gleicher Structur gelten. Bei den normalen, zweibasischen Säuren bis zur 12. Reihe sollte daher, wenn man vom Einfluss des zutretenden Methylens absieht, die Pimelinsäure am schwierigsten in ihr Anhydrid überzuführen sein. Während Kork-, Azelaïn- und Sebacinsäure, mit Acetylchlorid erhitzt, die betreffenden Anhydride liefern,[2]) wollte es Volhard[3]) auf keine Weise gelingen, das Anhydrid der Pimelinsäure darzustellen, und da letzterer Körper einen Achtring bilden würde, so wären diese Angaben eine Bestätigung obiger Verhältnisse. Allein diese Nichtbildung des Anhydrids bei der Pimelinsäure beruht auf einem Irrthum seitens Volhard's, denn dieser Körper lässt sich, gleich seiner Homologen, durch Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid als eine nicht deutlich krystallisirbare, bei 48°—50° schmelzende, hygroskopische Substanz erhalten. Es scheint indessen, dass Pimelinsäure wirklich etwas schwieriger, als Azelaïn- und Sebacinsäure ins Anhydrid überführbar ist; denn vergleichende Versuche durch längeres Stehen dieser Säuren mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Säuren nur theilweise in Anhydride übergehen, und durch Trennung derselben von unangegriffenen Säuren vermittelst Chloroform zeigten, dass die Pimelinsäure die geringste Ausbeute an Anhydrid lieferte.[4])

Die relative Leichtigkeit der Anhydridbildung bei diesen zweibasischen Säuren weist auf die Existenz von 7—11 gliedrigen Laktonen hin, und zwar, der Analogie nach, sollte die Entstehung solcher Derivate leichter stattfinden als die der entsprechenden Anhydride, denn die γ- und δ-Hydroxysäuren geben leichter die Laktone, als die zweibasischen Säuren ihre Anhydride.

[1]) Michael, dies. Journ. [2] 49, 28.
[2]) Anderlini, Centralbl. 65, 1144. [3]) Ann. Chem. 267, 81.
[4]) Diese Versuche werden fortgesetzt.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden durch Behandlung von Azelaïn- und Sebacinanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid die Benzoylhexyl- resp. -nonylsäure dargestellt, und dieselben durch Reduction in die entsprechenden Hydroxysäuren übergeführt. Letztere Säuren bilden dickliche Oele, die sich schwer reinigen lassen, und sich beim Erhitzen unter theilweiser Bildung ungesättigter Säuren zersetzen. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid gehen dieselben in alkaliunlösliche Oele über, die beim Erwärmen mit Alkali die ursprünglichen Hydroxysäuren liefern. Da diese Körper ebenfalls beim Erhitzen (selbst im Vacuum von 1 Mm. Druck) sich zersetzen, so ist es bis jetzt nicht gelungen, dieselben im reinen Zustande zu erhalten; es scheinen aber hochgliedrige Laktone vorzuliegen.

Auch die Erklärung der Bildung von γ-Laktonen aus γ-Hydroxysäuren von J. Wislicenus[1]) ist nicht stichhaltig; es handelt sich hier um eine innere Addition mit Esterbildung:



Es ist ersichtlich, dass, wenn die Ringbildung ohne namhafte Spannung vor sich gehen kann, die Esterificirung leichter im Moleküle selbst[2]), als aus Säure- und Carbinolmolekülen vor sich gehen sollte, und dass gerade wie durch eine Mineralsäure die Esterbildung[3]) so auch die Laktonbildung begünstigt wird.[4])

---

[1]) Räuml. Anordn. S. 68. Es ist merkwürdig, dass Wislicenus übersieht, dass Natrium, Sauerstoff u. a. Atome ebenfalls Raum einnehmen müssen.

[2]) Die Additionsfähigkeit des Carbonyls wird durch Sauerstoff in der 5. Stellung nicht unbedeutend begünstigt (Regel VI). Die grössere Leichtigkeit der Laktonbildung bei Itamalsäure ist zum Theil auf die gleiche Ursache zurückzuführen (vgl. die vermeintliche Erklärung von Wislicenus, S. 69).

[3]) Die Gegenwart selbst einer Spur Mineralsäure vermehrt die Additionsfähigkeit des Carbonyls in anderen Fällen, wie z. B. die Aldolbildung, Einwirkung von Aldehyden auf Phenole u. s. w.

[4]) Auf ganz ähnliche Weise sind die Laktambildung und ähnliche Erscheinungen zu erklären.

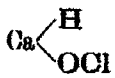
Das Neutralisationsprincip, wonach jedes organische System nach einer Anordnung strebt, bei welcher das Maximum der chemischen Neutralisation erreicht ist, muss aus der anorganischen auf die organische Chemie zum besseren Verständniss organischer Processe übertragen werden, und im ersten Gebiete ist der Weg vorgezeichnet, welcher auch hier befolgt werden muss. Bekanntlich hat J. Thomsen unter Avidität „das Bestreben der Säuren nach Neutralisation" begriffen, und die aus seinen und Ostwald's Untersuchungen erhaltenen Resultate über die Verwandtschaftsvertheilung müssen sich bei organischen Vorgängen wieder zeigen, nur tritt, wie immer in der organischen Chemie, eine weit grössere Mannigfaltigkeit der Erscheinung zu Tage. Wenn auch bisher in diesem Gebiet diese Erscheinungen kaum berücksichtigt sind, so handelt es sich doch um eins der allgemeinsten organischen Principien, ohne dessen Kenntniss nicht allein jeder Vorgang, bei dem die Möglichkeit der Bildung von Isomeren, oder Reactionen nach verschiedenen Richtungen, bevorstehen, sondern auch die innermolekularen Veränderungen, nicht verfolgt werden können.

Die Deutung der Erscheinung ist am einfachsten bei Additionsvorgängen zu verfolgen, und die Anwendung des Princips wird zunächst in diesem Gebiet betrachtet.

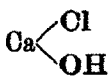
Existiren in einem organischen Molekül zwei ungesättigte Atome A und B, welche ungleiche Verwandtschaften zu den Bestandtheilen C und D eines Addends CD besitzen, und hat dabei A eine grössere Affinität zu C als B, so wird eine Addition erfolgen, wenn die durch $AC + BD$ ausgedrückten Verwandtschaften grösser als CD sind, und um so leichter und vollständiger, je bedeutender dieses Uebergewicht ist.[1]) Bei der Addition kommt aber nicht nur die Affinität von A zu C und von B zu D, sondern auch die von A zu D und von B zu C zur Wirkung, und es ist daher die Möglichkeit vorhanden, dass nicht allein die Gruppirung $AC—BD$, sondern auch $AD—BC$ entsteht, und zwar letztere in zunehmender Proportion,

[1]) Man darf vor der Hand von dem Einfluss der Masse absehen. Auch ist die obige Annahme nicht streng, denn eine mehr oder weniger stattfindende Bildung von $AC—BD$ ist auch im entgegengesetzten Fall vorauszusehen, und hier können Zeit und Masse eine grössere Bedeutung haben.

je näher die zwei Glieder $AC + BD > AD + BC$ zusammenliegen. Aendert man diese Verhältnisse in irgend einer Weise, so dass die Verwandtschaft von A zu C relativ mehr zunimmt, als die von B zu C, so muss die Bildung von $AC—BD$ auf Kosten von $AD—BC$ zunehmen, und wenn B eine grössere Verwandtschaft als A zu D hat, so kann es vorkommen, dass die Menge des gebildeten $AD—BC$ verhältnissmässig zu gering ist, um berücksichtigt zu werden. Ziehen wir anorganische Beispiele in Betracht, so sehen wir, dass aus CaO und HCl, wegen der colossalen Differenz in der Neutralisation,



nicht in nachweisbarer Menge und als Additionsprodukt nur



entsteht. Um ein Beispiel der Verwandtschaftsvertheilung bei doppelter Zersetzung zu citiren, seien die relativen Affinitätscoëfficienten von Salpeter- und Schwefelsäure gegen Alkali in Lösung genannt, die sich etwa wie 1 zu 0,5 verhalten, während die von erster Säure gegen Propionsäure das Verhältniss 1 zu 0,01 haben. Unter vergleichbaren Umständen wird daher die Menge des entstehenden propionsauren Kaliums gegenüber dem salpetersauren sehr gering sein. Während bei den bisherigen Beispielen von anorganischen und organischen Reactionen eine völlige Analogie herrscht, ist es zweifelhaft, ob dies durchgängig der Fall ist. Nach den Resultaten von Thomsen[1]) hat der chemische Charakter der Basis einen Einfluss auf die relative Affinität derselben gegen Schwefel- und Salpetersäure, und zwar mit Zunahme der Alkalinität fällt das Theilungsverhältniss zu Gunsten der stärkeren Säure aus.[2]) Ein solches Verhältniss erscheint naturgemäss; es ist indessen von Ostwald auf Grund von Versuchen mit anderen Säuren beanstandet, und dieser Forscher hat die abweichenden Thomsen'schen

[1]) Pogg. Ann. 138, 497.

[2]) Die gleiche Folgerung geht aus andern anorganischen Untersuchungen hervor, wie z. B. der von Potilitzin über die gegenseitige Verdrängung von Halogen aus Metallhaloïden.

Resultate auf die Bildung von sauren Sulfaten zurückführen wollen.[1]) In der anorganischen Chemie handelt es sich um die gegenseitige Einwirkung von zwei Elektrolyten; bei organischen Reactionen kommt es nur auf einen Elektrolyt an, und ob darin der Unterschied liegt oder nicht, so ist doch sicher, dass im letzten Fall eine gleichzeitige Zunahme der Verwandtschaften von A und B zu C und D zu Gunsten der relativ grösseren Bildung von $AC—BD$ ausfallen wird, wenn A zu C eine ausgeprägtere Affinität als B zu D hat; oder, ohne Aenderung von A und B, wenn CD derartig geändert wird, dass der energischere Theil C in seiner chemischen Verwandtschaft zu A eine Erhöhung erleidet, so fällt dieser Wechsel wieder zu Gunsten der Entstehung von $AC—BD$ aus.

Es wurde oben angegeben, dass es sich hier um allgemeine, für die organische Chemie geltende Verhältnisse handelt, und ich schlage vor, diese aus der Neutralisationsregel sich ergebenden Beziehungen unter dem Namen des Vertheilungsprincips zusammenzufassen.

Offenbar ist es von grosser Wichtigkeit, in einer organischen Verbindung die relativen Affinitäten der ungesättigten Kohlenstoffatome zu ermitteln, da man erst dann das Vertheilungsprincip bei Additionsvorgängen anwenden kann. Dieses Ziel lässt sich mit Anwendung der Regeln VII und VIII, und mittelst der Reihenfolge des Gesammteinflusses der Atome im Molekül erreichen.

Zergliedert man $\overset{3}{H_3C}—\overset{2}{OH}—\overset{1}{CH_2}$ nach dem Gesammteinflusse der Atome auf $\overset{1}{C}$ und $\overset{2}{C}$, und lässt aus beiden Reihen diejenigen Atome fort, welche entweder gleichwerthig oder deren Werthe

---

[1]) Dies. Journ. [2] **16**, 385; **18**, 328. Es scheint mir, dass Ostwald diese Schlüsse experimentell nicht hinreichend begründet hat. Die relativen Affinitäten von Salz- und Salpetersäure liegen zu nahe zusammen, als dass den betreffenden Versuchen mit starken und schwachen Basen eine entscheidende Bedeutung zuzumessen ist; insbesondere da aus seinen Zahlen folgt, dass die angewandte Methode eine Beantwortung der Frage bei diesen Säuren kaum gewähren kann. Bei den anderen Säuren, wo die Affinitäten weiter auseinanderliegen, hat Ostwald nur die Theilungsverhältnisse für Kali, Natron und Ammoniak untersucht, und die relativen Reihenfolgen seiner Zahlen variiren derartig, dass ein sicherer Schluss für diese starken Basen daraus zu ziehen, gewagt erscheint.

so nahe zusammenliegen, dass man die Differenz als unbedeutend ansehen darf, so kommt auf $\overset{1}{C}$ der Einfluss von $\overset{2}{H}$ und $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3}$ und auf $\overset{2}{C}$ von $\overset{3}{H}$ und $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$ zur Geltung; im $\overset{4}{H_3}\overset{3}{C}-\overset{2}{C}\overset{1}{H_2}-\overset{2}{C}\overset{1}{H}-\overset{1}{C}\overset{2}{H_2}$ wird $\overset{1}{C}$ von $\overset{2}{H}$ und $\overset{4}{C}\overset{5}{H_3}$, und $\overset{2}{C}$ von $\overset{4}{H}$ und $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$, und im $\overset{5}{H_3}\overset{4}{C}-\overset{3}{C}\overset{2}{H_2}-\overset{3}{C}\overset{2}{H_2}-\overset{2}{C}\overset{1}{H}-\overset{1}{C}\overset{2}{H_3}$ wird $\overset{1}{C}$ von $\overset{2}{H}$ und $\overset{5}{C}\overset{6}{H_3}$ und $\overset{2}{C}$ von $\overset{3}{H}$ und $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$ beeinflusst. Beim Propylen kann man daher sich vorstellen, dass die relativen Positivitäten von $\overset{2}{C}$ und $\overset{1}{C}$ durch die Differenz des Einflusses von $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$ weniger $\overset{2}{H}$ und von $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3}$ weniger $\overset{3}{H}$, beim Butylen von $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$ weniger $\overset{2}{H}$ und von $\overset{4}{C}\overset{5}{H_3}$ weniger $\overset{4}{H}$, und beim Amylen von $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$ weniger $\overset{2}{H}$ und von $\overset{5}{C}\overset{6}{H_3}$ weniger $\overset{5}{H}$ dargestellt werden.[1]) Es ist ersichtlich, dass bei jeder Einführung von Methyl die relative Positivität von $\overset{2}{C}$ durch $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$ weniger $\overset{2}{H}$ dargestellt wird, während beim $\overset{1}{C}$ die Entfernung von Kohlenstoff und Wasserstoff jedesmal regelmässig um eine Einheit zunimmt, und aus der Thatsache, dass die Differenz zwischen $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$ und $\overset{2}{H}$ bei Weitem die von $\overset{X}{C}\overset{X+1}{H_3}$[2]) weniger $\overset{X}{H}$ überwiegt, folgt, dass von diesen Kohlenstoffatomen $\overset{2}{C}$ weitaus das positivste sein muss. Aus obigen Verhältnissen ergiebt sich der relative Polaritätsunterschied der ungesättigten Kohlenstoffatome bei den homologen Alkylenen; beim Propylen handelt es sich um den zwischen $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$ und $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3}$[3]), und derselbe ist daher sehr bedeutend, während beim Uebergang zum Butylen eine Verminderung des Unterschieds

---

[1]) Ueber die relativen Einflusswerthe des Methyls in verschiedenen Lagen wird auf die früheren Betrachtungen über die Acidität der Fettsäuren verwiesen. Soweit man bis jetzt erkannt hat, ist die Skala des Gesammteinflusses auch auf Atome, die mit dem Kohlenstoffe in Verbindung sind, anwendbar.

[2]) X bedeutet irgend eine Zahl, die grösser als 2 ist.

[3]) Eigentlich um den Unterschied zwischen $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}-\overset{2}{H}$ weniger $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3}-\overset{3}{H}$. Da es sich stets um ein Methyl weniger ein Wasserstoffatom von gleicher Entfernung wie der Kohlenstoff des Methyls handelt, so wird, der Kürze halber, vom Wasserstoff abgesehen.

eintreten muss; denn obwohl $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$ weit einflussreicher ist, als $\overset{4}{C}\overset{5}{H_3}$, repräsentirt letzteres nach dem ersten doch das bedeutungsvollste Radical. Der Uebergang zum Amylen bedingt den Ersatz von $\overset{4}{C}\overset{5}{H_3}$ durch $\overset{5}{C}\overset{6}{H_3}$, daher findet hier wieder eine Vermehrung des Polaritätunterschieds von $\overset{2}{C}$ und $\overset{1}{C}$ statt, der aber nicht so bedeutend wie beim Propylen sein kann, denn $\overset{5}{C}\overset{6}{H_3}$ hat einen positiveren Einfluss als $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3}$. Beim Hexylen und Heptylen kommt wieder eine Vermehrung des Polaritätunterschieds vor, und da $\overset{7}{C}\overset{8}{H_3}$ etwas negativer als $\overset{6}{C}\overset{7}{H_3}$, und $\overset{7}{C}\overset{8}{H_3}$ wieder ein positives Radical ist, erreicht derselbe beim Heptylen seine grösste Höhe. Wenn man bei den normalen Alkylenen von der Constitution $C_NH_{2N+1}-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2$ die relativen Polaritätsdifferenzen zwischen $\overset{2}{C}$ und $\overset{1}{C}$ graphisch darstellt, so wird $\overset{2}{C}$ durch eine gerade Linie, $\overset{1}{C}$ durch eine Curve repräsentirt, und zwar müsste diese Curve beim Uebergang von der dritten zur vierten Reihe fallen, von der vierten zur siebenten Reihe steigen, um dann wieder zu fallen.

Die Verhältnisse bei den ungesättigten Kohlenstoffatomen der normalen Acetylene sind offenbar denen der entsprechenden Alkylene gleich, anders aber ist der Sachverhalt bei dem Typus $H_{2n+1}C_n-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H-CH_3$, worin normales Alkyl fungirt. Bei dem ersten in Betracht kommenden Körper, $\overset{5}{H_3}\overset{4}{C}-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H-CH_3$, liegen die Verhältnisse so, dass $\overset{3}{C}$ durch $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3}$ und $\overset{4}{H}$, dagegen $\overset{2}{C}$ durch $\overset{4}{C}\overset{5}{H_3}$ und $\overset{3}{H}$ beeinflusst wird, und durch jedesmalige Verlängerung des Alkyls bleibt $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3}$ zu $\overset{3}{C}$ bestehen, während der vereinzelte Wasserstoff um eine Stufe zunimmt; dagegen zu $\overset{2}{C}$ bleibt die Stellung des Wasserstoffs dieselbe, während die von C und H_3 um eine Einheit sich vermehren; es sei aber besonders hervorgehoben, dass $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$ nicht zur Geltung kommt. Hieraus ergiebt sich zunächst, dass ein solcher Verwandtschaftsunterschied, wie er bei den ungesättigten Kohlenstoffatomen der normalen unsymmetrischen Alkylene existirt, in diesem Fall nicht zum Vorschein kommt; denn es kann sich höchstens um die

Differenz zwischen $\overset{3}{C}\overset{4}{H}_3$ weniger $\overset{3}{H}$ und von $\overset{X}{C}\overset{X+1}{H}_3$ weniger $\overset{X}{H}$ handeln, worin X grösser als drei ist. Da $\overset{X}{H}$ niemals so einflussreich wie $\overset{3}{H}$ sein kann, so ist ersichtlich, dass beim sym-Aethylmethyläthylen, wo $\overset{4}{C}\overset{5}{H}_3$ auf $\overset{2}{C}$ und $\overset{3}{C}\overset{4}{H}_3$ auf $\overset{3}{C}$ wirkt, die Positivität von $\overset{2}{C}$ nicht unbedeutend grösser, als die von $\overset{3}{C}$ sein muss, und dass beim Uebergang zum sym-Propylmethyläthylen eine Verminderung des Polaritätsunterschieds vor sich geht; denn hier handelt es sich um $\overset{5}{C}\overset{6}{H}_3$ auf $\overset{2}{C}$ und $\overset{3}{C}\overset{4}{H}_3$ auf $\overset{3}{C}$. Bei den zwei folgenden Gliedern findet nicht allein stufenweise ein weiterer Abfall statt, sondern die relativen Polaritätsverhältnisse von $\overset{3}{C}$ und $\overset{2}{C}$ sind geradezu umgekehrt; denn $\overset{6}{C}\overset{7}{H}_3$ und $\overset{7}{C}\overset{8}{H}_3$, die auf $\overset{2}{C}$ wirken, sind negativer als $\overset{3}{C}\overset{4}{H}_3$, welches $\overset{3}{C}$ beeinflusst. In der achten Reihe und der neunten Reihe findet wieder eine Vermehrung statt. Die relativen Polaritäten der ungesättigten Kohlenstoffatome bei diesem Typus liegen daher am meisten auseinander in der fünften, weniger in der sechsten, und kehren sich um in der sechsten und siebenten Reihe.

Eine ähnliche Zergliederung der Verhältnisse bei den sym-Alkyläthyläthylenen zeigt, dass $\overset{4}{C}$ stets von $\overset{4}{C}\overset{5}{H}_3$, dagegen $\overset{3}{C}$ von $\overset{5}{C}\overset{6}{H}_3$ beeinflusst wird. Offenbar muss bei diesen Körpern $\overset{4}{C}$ stets relativ positiv zu $\overset{3}{C}$ bleiben; der Unterschied ist am geringsten beim sym-Propyläthyläthylen, und steigt in den zwei nächsten, um wieder in den zwei folgenden Reihen zu fallen; und auch in diesem kann ein solcher Unterschied wie beim ersten Typus offenbar nicht vorkommen.

Nach den jetzigen Ansichten über die Wirkungsweise der chemischen Energie sollte, streng genommen, eine Addition niemals zur Bildung eines einzigen Produkts führen, wenn die Entstehung mehrerer Produkte angezeigt ist. Ob dies der Fall ist, lässt sich wohl jetzt schwerlich entscheiden; und die Frage hat vor der Hand weniger Interesse, als die Ermittelung der Bedingungen, unter welchen die Bildung des weniger neutralisirten Additionsprodukts begünstigt wird. Um

einen Anhaltspunkt bei den Alkylenen zu erhalten, wurde die Addition von Jodwasserstoff zu Propylen von Neuem untersucht, und es gelang, die Bildung von normalem Propyljodid in sehr geringer Menge nachzuweisen. Es ist nun leicht, bei diesem Kohlenwasserstoff das relative Entstehungsverhältniss von normalen zu iso-Propylderivaten bei der Anwendung von anderen Addenden vorauszusehen, denn je weiter, als dies bei Wasserstoff und Jod der Fall ist, die Polaritätsverhältnisse der Bestandtheile des Addends auseinanderliegen, desto geringer muss die Menge des normalen Produktes sein; dagegen je näher zusammen dieselben liegen, in desto grösserem Verhältniss muss dasselbe entstehen. Zur Prüfung dieser Ansicht wurde von Neuem die Addition von Chlorbrom und Chlorjod zu Propylen untersucht. Da Jod und Chlor polarisch viel näher als Jod und Wasserstoff zusammenliegen, so sollte $H_3C—CHJ—CH_2Cl$ neben $H_3C—CHCl—CH_2J$ im nicht geringen Verhältniss gebildet werden, und mit Anwendung von Chlorbrom müssten die relativen Mengen der gebildeten Produkte $H_3C—CHBr—CH_2Cl$ und $H_3C—CHCl—CH_2Br$ noch näher zusammenfallen. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung in allen Stücken; denn das Verhältniss von $H_3C—CHJ—CH_2Cl$ zu $H_3C—CHCl—CH_2J$ ist 1:3, und das von $H_3C—CHBr—CH_2Cl$ zu $H_3C—CHCl—CH_2Br$ 5:7.

Auch der Einfluss einer Polaritätsänderung der ungesättigten Kohlenstoffatome ist vorauszusehen; denn eine relativ grössere Vermehrung der Positivität von $\overset{2}{C}$ als $\overset{1}{C}$ im $H_3\overset{3}{C}—\overset{2}{C}H—\overset{1}{C}H_2$ muss die Bildung derjenigen Verbindung begünstigen, bei welcher der negativste Theil des Addendes an $\overset{2}{C}$ geht, während eine relative Erhöhung des Verhältnisses zu Gunsten von $\overset{1}{C}$ die Bildung des isomeren Körpers bevorzugen muss. Bei Isobutylen z. B. muss das Verhältniss von normalem zu tertiärem Isobutyljodid viel geringer sein, als von normalem zu Isopropyljodid; bei der Addition von Chlorbrom zu Isobutylen muss relativ viel mehr von dem Isomeren, bei welchem Chlor mit $\overset{2}{C}$ sich verbindet, entstehen, als bei der Addition desselben zu Propylen. Der Ersatz von Methyl des Propylens durch Carboxyl führt ein Radical ein, welches relativ viel

negativer, als Methyl positiv ist; man kann daher annehmen, dass die Addition von Halogenwasserstoffen zu Acrylsäure so gut wie exclusiv eine β-Halogensäure zur Folge haben muss, und bisher ist niemals die Entstehung des α-Produkts beobachtet worden; dagegen lässt sich bei Anwendung von Chlorbrom bestimmt voraussagen, dass neben $ClH_2C—CHBr—COOH$ auch $BrH_2C—CHCl—COOH$ entstehen muss, aber die Bildungsverhältnisse derselben werden entschieden weiter auseinander liegen, als die der isomeren Propylenchlorbromide.[1])

Die Beziehungen zwischen Constitution und Isomeriebildung bei den ungesättigten Kohlenstoffen bilden, theils wegen der Schwierigkeit der experimentellen Untersuchung, mehr aber weil bisher ein theoretischer Wegweiser nicht vorhanden war, noch ein stark verwirrtes Gebiet, wozu die jetzigen Untersuchungsmethoden nicht wenig beigetragen haben. Man hat seit vielen Jahren Vertrauen auf die Bestimmung der Constitution solcher Körper durch Oxydation zu Gemischen von Säuren gehegt, ohne dass diese Methode solches Vertrauen verdient. Es soll hiermit nicht angezweifelt werden, dass das erhaltene Gemisch von Säuren wirklich der Constitution der Verbindungen entspricht, aber die aus den Resultaten gezogenen Schlüsse sind deshalb zweifelhaft, weil kein sicheres Verfahren vorliegt, die gebildeten Säuren zu trennen, oder selbst mit annähernder Sicherheit in ihren quantitativen Verhältnissen zu schätzen. — Hat man ein Gemisch von drei Säuren, die sich in Flüchtigkeit und Acidität nur wenig unterscheiden, so ist es, im Falle dass eine derselben untergeordnet auftritt, fast unmöglich, selbst das Vorkommen derselben zu beweisen. Noch ein anderer experimenteller Fehler hat zu der Unordnung beigetragen, und zwar der, dass man den fast constanten Siedepunkt einer Flüssigkeit als Kriterium für die Einheitlichkeit derselben angesehen hat. Im Laufe dieser Arbeit habe ich mehrfach die Beobachtung gemacht, dass ein Gemisch von Isomeren derselben C-Reihe fast constant siedet, trotzdem bei den reinen Körpern ein Unterschied von mehreren

[1]) Bigot (Ann. Chim. [6] 23, 433) hat nachgewiesen, dass Chlorjod sich zu Allylalkohol unter Bildung von $CH_2Cl—CHJ—CH_2OH$ und $CH_2J—CHCl—CH_2OH$ addirt.

Graden beobachtet wird. Wie unten bei den Additionen zu Propylen beschrieben wird, muss man Umwege machen, um das Ziel zu erreichen; es ist aber ein Verfahren mittelst Oxydation ausgebildet, welches kurz beschrieben wird. Es wurde früher angegeben[1]), dass man die Fettaldehyde von den Fettketonen vermittelst salzsauren Phenylhydrazins trennen kann, indem nur die ersteren Derivate in kurzer Zeit unter dieser Bedingung Hydrazone geben. Da die Ketone Hydrazonbildung bei Anwendung von essigsaurem Phenylhydrazin zeigen, so ist augenfällig, dass die Reactionsfähigkeit des Carbonyls mit der Avidität der Säure in Verbindung steht, und es war wahrscheinlich, dass bei richtiger Wahl der Säure man auch Gemische von Ketonen trennen konnte. — Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung vollkommen; nur wurde bei der praktischen Ausführung anstatt des Phenylhydrazins das Semicarbazid angewandt, welches mit allen bis jetzt untersuchten Aldehyden und Ketonen krystallisirte und schwer lösliche Derivate liefert, eine Eigenschaft, welche die Entdecker des Körpers schon hervorheben.[2]) Als Beispiel der Anwendung dieses Reagens wird an dieser Stelle erwähnt, dass Pentenon-2 mit einer Lösung des dichloressigsauren Salzes, die einen kleinen Ueberschuss an Säure enthält, das entsprechende Carbazon liefert, während Pentenon-3 das entsprechende Derivat nicht giebt, dass diese Ketone mit saurem phosphorsauren Semicarbazid die Carbazone liefern, wie auch Hexenon-2, nicht aber Hexenon-3. Diese Bestimmungsmethode ist mit hinreichender Genauigkeit ausführbar, so dass man mit wenigen Zehnteln eines Gramms die Menge des Ketones, welches das Carbazon liefert, bis auf einige Procente ermitteln kann. Bedenkt man, dass die Ueberführung von Monosubstitutionsderivaten der Alkane in die entsprechenden Ketone meistens ziemlich glatt ausführbar ist, so dürfte diese Methode ein bisher fehlendes Verfahren zur Verfolgung der Bildungsverhältnisse von Isomerien gewähren.[3])

---

[1]) A. Michael, dies. Journ. [2] 45, 588.

[2]) Thiele und Stange, Ber. 27, 31.

[3]) Auch zur Verfolgung der Addition von Halogenwasserstoff zu Acetylenen ist die Methode anwendbar, da die gebildeten Halogenalkylene mittelst Quecksilbersalzes in die entsprechenden Ketone überführbar sind.

Bei der Untersuchung der Monoalkylderivate des Aethylens und Acetylens ist unter Anwendung von Addenden, deren Theile polarisch stark auseinandergehen, nur die Bildung von Additionsprodukten, die durch Anlagern des negativen Theils an den bedeutend positiveren $\overset{2}{C}$ entstehen, beobachtet worden; es ist indessen hervorzuheben, dass bei den betreffenden Untersuchungen nicht nach der Gegenwart einer kleinen Quantität einer isomeren Verbindung gesucht worden ist. Die Bildung von normalem Propyljodid aus Propylen in sehr geringer Proportion zeigt, dass jedenfalls nur verhältnissmässig wenig von den normalen Derivaten aus Homologen desselben entstehen können; indessen sollte, der obigen theoretischen Entwicklung gemäss, beim normalen Butylen merklich mehr, beim normalen Amylen etwas mehr als beim Propylen, aber weniger als beim Butylen, und beim normalen Hexylen und Heptylen sogar weniger als beim Propylen von den normalen Alkyljodiden entstehen.

Die Verfolgung der Theorie an der Hand von Thatsachen ist leichter bei den sym-Dialkyläthylenen und Acetylenen, da, wie oben nachgewiesen wurde, eine so bedeutende Polaritätsdifferenz der ungesättigten Kohlenstoffatome in diesen Reihen nicht vorkommt.

Nach Wagner und Saytzeff[1]) lagert sich Jodwasserstoff an $H_3C-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_3$ an, um 2-Jodpentan zu bilden. In diesem Kohlenwasserstoff kommen $\overset{4}{C}\overset{5}{H_3}$ auf $\overset{2}{C}$ und $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3}$ auf $\overset{3}{C}$ zur Geltung, und obwohl der Polaritätsunterschied bei den ungesättigten Kohlenstoffatomen in diesem Fall grösser ist, als bei allen anderen s-(n)-Alkylmethyläthylenen, so ist es doch zweifelhaft, ob diese Differenz zur ausschliesslichen Bildung eines einzigen Additionsprodukts hinreichen sollte. Da die Siedepunkte von 2- und 3-Jodpentan nur um einen Grad sich unterscheiden, so konnte von einer Trennung derselben durch Fractionirung nicht die Rede sein, und ebenso wenig bei den entsprechenden Carbinolen, in welche sie übergeführt wurden. Wagner und Saytzeff[2]) haben 11 Grm. Diäthyl-

[1]) Ann. 179, 313.
[2]) Das. S. 322.

carbinol, und 10 Grm. vom Carbinol aus Penten-2 oxydirt, und gewannen 5 Grm. Diäthyl- bezw. 4 Grm. Methylpropylketon. Da erstere Verbindung eine sehr leicht lösliche und schwer krystallisirbare Doppelsulfitverbindung liefert, wurde die Lösung derselben zersetzt, daher die ganze Menge Keton isolirt, dagegen beim letzteren Produkt haben sie die sofort entstehende Doppelverbindung abfiltrirt und dieselbe allein zersetzt; es blieb daher etwa gebildetes Diäthylketon zum grösseren Theil in der Mutterlauge [1]), die, wie es scheint, nicht auf Ketongehalt untersucht wurde. Auf diese Weise ist die relativ geringere Ausbeute an Methylpropylketon aus letzterem Carbinol zu erklären und man wird sicherlich nicht fehlgehen anzunehmen, dass bei der Addition von Jodwasserstoff zu s-Aethylmethyläthylen ein Gemisch von 2- und 3-Jodpentan sich bildet.

Im Hexen-2 kommt $\overset{5\ 6}{C}H_3$ auf $\overset{2}{C}$ und $\overset{3\ 4}{C}H_3$ auf $\overset{3}{C}$, und, obwohl $\overset{2}{C}$ der positivere ist, liegen die Polaritätsverhältnisse entschieden näher zusammen, als beim 3-Penten; es sollte daher bei der Addition relativ mehr von dem negativen Theil des Addendes an $\overset{3}{C}$ in dem Hexen, als in dem Penten sich anlagern. Es sind allerdings eine Anzahl von Untersuchungen über Additionen zu Hexen-2 vorhanden, aber es lässt sich kein Schluss daraus ziehen, ob man mit einheitlichen Produkten gearbeitet hat oder nicht. Ein fast constant siedendes Produkt ist an und für sich beweislos, denn die bekannten 2- und 3substituirten Hexane haben fast den gleichen Siedepunkt, und die Oxydation der direct oder indirect gewonnenen Carbinole zu Säuren, und Bestimmung des Silbergehalts von den verschiedenen Fractionen führt ebenfalls nicht zur Lösung dieser Frage; denn daraus lässt sich nicht die Menge der etwa gebildeten Propionsäure ermitteln. Es wurde daher die Wasseraddition zum Hexen-2 vermittelst Schwefel-

[1]) Ann. 175, 369 u. Ber. 16, 1583. Es wird im speciellen Theil bewiesen, dass ein grosser Theil des Pentenon-3 immer in der Mutterlauge bleibt, auch werden die Bedingungen zur Abscheidung der Ketone angegeben. Hervorzuheben ist, dass selbst der Sulfitniederschlag nicht frei von dem Pentenon-3 Derivat ist. Die übliche Methode, ein Keton, das mit Sulfit einen Niederschlag liefert für ein Alkenon-2 zu halten, ist absolut verwerflich, denn es kann sich um ein Gemisch handeln.

säure von Neuem untersucht, und die Isomerieverhältnisse der gebildeten Carbinole durch Ueberführung des Produktes in Ketone und Ermittelung der relativen Mengen der Hexanone nach der Semicarbazidmethode bestimmt. Es wurden 76 % bis 78 % 2- und 20 %—23 % 3-Derivat erhalten.[1]) Bei den zweifach substituirten symmetrischen Acetylenen liegen schon eine Reihe von Untersuchungen vor. Aus Pentin-2 und Hexin-2 sind vermittelst H_2SO_4 Methylpropyl- bezw. Methylbutylketon dargestellt worden[2]), es ist indessen bei dieser Untersuchung nur nachgewiesen, dass die erhaltenen Ketone, wie die Alkanone-2, sich mit saurem schwefligsaurem Natrium verbinden; dagegen führt die directe Wasseraddition zu Heptin-2[3]), in welcher Verbindung $\overset{6}{C}\overset{7}{H_3}$ auf $\overset{2}{C}$ und $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3}$ auf $\overset{3}{C}$ zur Geltung kommt, daher zwischen den beiden ungesättigten Kohlenstoffatomen relativ ein nur geringer Polaritätsunterschied existirt, zu einem Gemisch von Heptanon-2 und -3, etwa zu gleichen Theilen. Bei Octin-2 entstand auf ähnliche Weise ebenfalls ein Gemisch von den zwei möglichen isomeren Ketonen in demselben Verhältniss[4]), und für diesen Kohlenwasserstoff ist auch bewiesen worden, dass zwei Ketone ebenfalls bei der Wasseraddition vermittelst Schwefelsäure entstehen.[5]) Die erhaltenen Gemische von Heptanonen bezw. Octanonen wurden durch Behandlung derselben mit saurem schwefligsaurem Natrium getrennt, und bei der Aufnahme der Untersuchung der aus Hexin-2 gewonnenen Ketone wurde zunächst diese Trennungsmethode versucht; es zeigte sich indessen, dass jede Spur des Oels verschwand, unter reichlicher Bildung des Doppelsalzes, woraus man hätte schliessen können, dass kein Alkanon-3 entstanden war. Wenn nicht die Theorie als Leiterin diente, so hätte man dieses Resultat als maassgebend angenommen; weitere

[1]) Es ist aber hervorzuheben, dass Hexen aus Mannit neben viel Hexen-2 auch Hexen-1 und Hexen-3 enthalten muss. Beweise für diese diese Ansicht werden später gebracht.

[2]) Jaworsky, dies. Journ. [2] 37, 388 u. 428.

[3]) Desgres, Ann. chim. [7] 3, 209.

[4]) Das. Es kann sich in den beiden letzten Fällen nur um annähernde Verhältnisse handeln, und es entsteht wohl mehr von Alkanon-3 als von Alkanon-2.

[5]) Behal, Bull. 48, 705; 50, 359.

Versuche zeigten, dass, obwohl die Alkanone-3 im reinen Zustand keine Doppelsulfitverbindungen geben, bei der Gegenwart von Alkanonen-2 sich solche Verbindungen zum Theil bilden. Als Resultat der Bearbeitung von Hexin-2 nach der Semicarbazidmethode ist das Verhältniss von 55 zu 45 zu Gunsten des Hexanon-2 gefunden worden.[1])

Die Bedeutung dieser Betrachtungen für die organische Chemie liegt darin, dass das dargelegte Princip bei allen organischen Processen zur Geltung kommt. Als Beispiel für die Substitution wird zuerst das Verhalten von Chlor und Brom gegen die Alkane betrachtet. Im $\overset{4}{H}_3C-\overset{3}{C}\overset{3}{H}_2-\overset{1}{C}\overset{2}{H}_3$ sind nach Regel VII nicht allein die Methylenwasserstoffe weniger fest an Kohlenstoff als die Methylwasserstoffe gebunden, sondern sie sind auch positiver. Es sind daher diese Wasserstoffe am leichtesten von Halogen angreifbar[2]), und es sollte daher vorwiegend ein Isoderivat entstehen. Bei der Anwendung eines Substituens wie Chlor, dem äusserst grosse Verwandtschaft zu Wasserstoff zukommt, kann die Differenz in der Reactionsfähigkeit der beiden Arten Wasserstoff keine so grosse Rolle spielen, als wenn man das weniger energische Brom anwendet, und es muss daher das Verhältniss von Iso- zu normalem Produkt grösser bei den Bromiden, als bei den Chloriden sein. Vergrössert man die Positivität von $\overset{3}{H}$ mehr als von $\overset{2}{H}$, so muss durch diese Aenderung die Substitution von $\overset{3}{H}$ durch irgend ein negatives Atom begünstigt werden. Chlor erzeugt aus Propan wenig normales Propylchlorid, und eine Isoverbindung ist nicht unter den Produkten aufgefunden worden[3]); aber einen Schluss daraus zu ziehen, ist durchaus nicht statthaft, denn die relative Menge des gebildeten Monoderivates zu den höheren Halogenprodukten ist gering, und das

---

[1]) Auch aus Pentin-2 entsteht ein Gemisch von Pentenon-2 und Pentenon-3.

[2]) Offenbar liegen die Verhältnisse bei Substitutionsvorgängen für die ausschliessliche Bildung eines einzigen Produkts lange nicht so günstig, wie bei der Addition, und man kann bei der Substitution nur dann die Bildung eines einzelnen Derivats erwarten, wenn eine ausserordentliche Differenz in der Reactionsfähigkeit der Wasserstoffe vorliegt.

[3]) Schorlemmer, Ann. Chem. 152, 159.

gebildete Isopropylchlorid ist sicherlich leichter, als das Propylchlorid von Chlor angreifbar. Offenbar lassen sich nur solche Versuche heranziehen, bei denen die relativen Mengen der gebildeten Polyhalogenderivate untergeordnet sind, wie dies bei Versuchen mit höheren Alkanen der Fall ist. Chlor und normales Pentan geben ein Gemisch von Iso- und Amylchlorid [1]), leider sind die Verhältnisse nicht angegeben; dagegen entstehen mit normalem Hexan aus Steinöl Isochloride in grösserem Verhältniss [2]); Hexan aus Mannit soll etwa fünf Mal mehr secundäres als primäres Chlorid liefern. [3]) Aus normalem Hexan gelang mit Brom lediglich der Nachweis der Bildung eines secundären Bromids [4]), und beim Isobutan ist der Unterschied zwischen den primären und den tertiären Wasserstoffatomen so bedeutend, dass nur tertiäres Butylchlorid bei der Einwirkung von Chlor gefunden wurde. [5])

Zur Erläuterung des Princips bei der Polymerisation sei an das Verhalten von Benzaldehyd zu Butter- und Brenzweinsäure erinnert. Wegen der grossen Verschiedenheit in der Reactionsfähigkeit der α- und β-Wasserstoffe in der Buttersäure kommen nur die ersteren Wasserstoffe in Thätigkeit, unter alleiniger Bildung eines α-Derivats; in der Brenzweinsäure herrschen zum Theil die nämlichen Verhältnisse, und der Angriff des Methyls ist auch hier ausgeschlossen, dagegen sind zwei Kohlen-

---

[1]) Schorlemmer, Ann. Chem. 161, 271.

[2]) Schorlemmer, das. 162, 272. Es muss sich nicht ein einheitliches Produkt, wie angenommen wird, sondern ein Gemisch der beiden Isohexylchloride bilden.

[3]) Schorlemmer, das. 161, 276; 199, 143.

[4]) Schorlemmer, das. 188, 253. Wahrscheinlich entsteht auch primäres, und das secundäre Bromid besteht aus 2-Bromhexan und 3-Bromhexan, denn der Unterschied in der Positivität von $\overset{3}{H}$ und $\overset{4}{H}$ ist durch $\overset{5}{C}\overset{6}{H_3}$ und $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3}$ veranlasst, welche nicht zur ausschliesslichen Bildung eines einzigen secundären Bromids ausreicht. Die mühsamen Untersuchungen von Schorlemmer und seinen Mitarbeitern leiden daran, dass die angewandten Methoden keine sichere Bestimmung der gebildeten Isomeren gewähren. Eine Neubearbeitung dieses Gegenstands mit Benutzung der Semicarbazidmethode würde von Interesse sein.

[5]) Butlerow, Ann. Chem. 144, 17. Bei dieser Reaction bildet sich viel von höher chlorirten Produkten, und die Bildung von Isobutylchlorid im ersten Stadium ist daher keineswegs ausgeschlossen.

wasserstoffradicale in der α-Stellung zu Carboxyl; in Folge dessen sind diese α-Kohlenstoffe und α-Wasserstoffe relativ stark negativ geworden, und sie haben daher ihre chemische Plasticität bedeutend eingebüsst. Aus den vorhergehenden Betrachtungen geht hervor, dass diese Radicale nun weniger einen Unterschied in den Einflüssen von $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3} + \overset{3}{H}$ und $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3} + \overset{2}{H}$ zeigen können, und die Wirkung des Aldehyds vertheilt sich daher auf dieselben. Entsprechend der Theorie haben **Fittig** und **Liebmann**[1]) bewiesen, dass ein Gemisch von zwei Methylphenylparaconsäuren bei dieser Reaction gebildet wird. Dieselbe Erscheinung kommt bei jeder Elimination in Betracht. Im

$$H_3C-\overset{4}{C}H_2-CJ(\overset{|}{C}H_3)-\overset{2}{C}H_3$$

muss $\overset{4}{H}$ viel reactionsfähiger als $\overset{2}{H}$ sein, da es sich um den grossen Unterschied von $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3} + \overset{4}{H}$ und $\overset{4}{C}\overset{5}{H_3} + \overset{2}{H_2}$ handelt; es sollte daher hauptsächlich

$$H_3C-CH=C(\overset{|}{C}H_3)-CH_3$$

bei der Jodwasserstoffabspaltung entstehen. Allein nach dieser Richtung dürfte sich die Abspaltung nicht vollziehen, denn die Plasticität von $\overset{3}{C}$ und $\overset{1}{C}$ ist durch das Jod nicht unbedeutend herabgesetzt, und daher sollte man die Bildung von

$$H_3C-CH_2-C(\overset{|}{C}H_3)=CH_2$$

in merklichem Verhältnisse erwarten. Entsprechend dieser Voraussetzung hat die schöne Untersuchung von G. **Wagner**[2])

[1]) Ann. Chem. **255**, 257. Leider findet sich keine Angabe über das Verhältniss derselben in der Arbeit. Eine sehr grosse Differenz sollte wegen der starken Negativität des Carboxyls nicht bestehen; angenommen, dass keine ungleiche Zersetzung der gebildeten Säuren stattgefunden hat, und dass die angegebene Constitution der betreffenden Säuren zutrifft, sollte sich mehr von β- als von α-Säure bilden.

[2]) Ber. **21**, 1235.

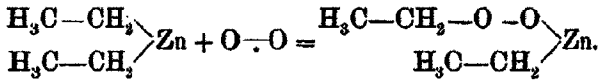
bewiesen, dass in der That etwa 7% Methyl-2-Buten-1 gebildet werden.

Bringt man nun das negative Halogen, wie beim Propylenbromid, direct an die Kohlenstoffatome, welche den Wasserstoff zur Abspaltung hergeben, so kann die Differenz zwischen $\overset{2}{C}H_3 + \overset{3}{H}$ und $\overset{3}{C}H_3 + \overset{2}{H}$ nicht mehr so bedeutend ausfallen, denn diese Kohlenstoff- und Wasserstoffatome haben an Plasticität bedeutend eingebüsst. Beim Propylenbromid wirkt noch ein Verhältniss zu Gunsten der Bildung von zwei Brompropylenen. Im Propylen selbst hängt der Verlauf der Addition allein von den relativen Polaritäten der ungesättigten Kohlenstoffe ab; während beim Propylenbromid nicht nur die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff, sondern auch die relativen Polaritäten der austretenden Wasserstoffe eine Rolle spielen. Da $\overset{2}{H}$ im $H_3C-\overset{2}{C}H\overset{3}{B}r-\overset{1}{C}H_2\overset{2}{B}r$ von $\overset{4}{C}H_3$, während $\overset{3}{H}$ von $\overset{3}{C}H_3$ beeinflusst wird, so wirkt dieser Factor bevorzugend, allerdings in untergeordneter Weise im Vergleich zu der Lockerung der Wasserstoffatome, zu Gunsten der Bildung von $H_3C-CBr=CH_2$. Die Bildung von zwei Brompropylenen bei dieser Abspaltung ist schon von Reboul[1]) beobachtet worden, da aber keine Angaben über die relativen Mengen derselben gemacht sind, so wurden die Versuche wiederholt, und, der Hypothese entsprechend, entstehen zwei Theile von $H_3C-CBr=CH_2$ auf einen Theil von $H_3C-CH=CHBr$.

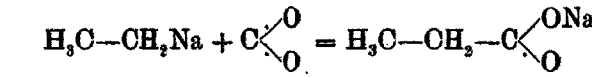
Der Wichtigkeit halber sei noch eine Erscheinung vom Standpunkt des Vertheilungsprincips erörtert und zwar die Oxydation. Der Umfang dieses Kapitels erlaubt an dieser Stelle nur die Darlegung bei einer Körperklasse und zwar bei den Ketonen. In einer Arbeit über die Einwirkung von Sauerstoff auf Zinkäthyl geben R. Demuth und V. Meyer[2]) an, dass in der organischen Chemie die Regel gilt, es könne „Sauerstoff nicht zwischen zwei miteinander verbundene Atome" eingeschoben werden. Es handelt sich offenbar bei einer solchen Annahme um atomistischen, oder, wie meistens ange-

[1]) Ann. Chim. [5] **14**, 473.
[2]) Ber. **23**, 395.

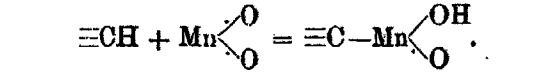
nommen wird, um nascenten Sauerstoff, denn diese Chemiker haben die Einschiebung von molekularem Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Zink höchst wahrscheinlich gemacht. Der Vorgang bei dieser Oxydation besteht in einer Addition zum ungesättigten Sauerstoff:



Man hat bisher angenommen, dass die meisten Oxydationen von organischen Körpern vermittelst der gewöhnlichen Oxydationsmittel unter Entstehung von atomistischem Sauerstoff vor sich gehen; es scheint mir aber, dass eine solche Annahme ohne hinreichende Begründung ist, und dass in der grössten Mehrzahl von solchen Fällen es sich um Additionserscheinungen handelt. Bekanntlich addirt sich Natriumäthyl bei gewöhnlicher Temperatur[1]), und Zinkäthyl bei 160°[2]), zu Kohlendioxyd, um propionsaure Salze zu bilden:



In dieser Reaction kann man den Typus für die Oxydation mit irgend einem Oxyd erblicken, und wenn ein entsprechendes Metallderivat sich nicht bildet, so hat es nur darin seinen Grund, dass das an Sauerstoff gebundene Atom mit dem Kohlenstoff sich nicht verbinden kann. Könnte z. B. das Mangan im Dioxyd sich mit dem Kohlenstoff von ≡C—H verbinden, so würde die Reaction ganz analog der Bildung von Natriumpropionat verlaufen:



Die Verwandtschaftsverhältnisse von Kohlenstoff zu Mangan schliessen die Bildung eines solchen Additionsproduktes aus, und nach Addition von Wasserstoff geht die Manganverbindung unter Abgabe von Hydroxyl an den ungesättigten Kohlenstoff in Oxydul über: ein Vorgang, welcher durch Anwesenheit von irgend einer Verbindung, die auf das Oxydul unter Entropievermehrung einwirkt, erleichtert werden muss:

[1]) Wanklyn, Ann. Chem. 107, 126.
[2]) Schmitt, dies. Journ. [2] 42, 568.

$$\equiv CH + Mn\begin{matrix}O\\O\end{matrix} = \equiv C- + Mn\begin{matrix}OH\\O\end{matrix} = \equiv COH + Mn\overset{\cdot}{-}O.$$

Bei der Oxydation mit molekularem Sauerstoff findet, soweit bisher untersucht worden ist, stets eine Sauerstoffaktivirung statt, und es sind zwei entgegengesetzte Ansichten über den Vorgang gegenwärtig vorhanden. Nach Williamson-Clausius-van't Hoff[1]) existirt im molekularen Sauerstoff relativ eine äusserst kleine Anzahl von Atomen, welche das wirksame Agens der Oxydation sind. Es ist indessen nach dieser Ansicht sehr schwer zu verstehen, worin der Unterschied zwischen molekularem und atomistischem Sauerstoff besteht; auch ist die Erschwerung, bezw. Verhinderung von Reactionen bei Abwesenheit von Wasser wohl nicht leicht damit in Einklang zu bringen. Nach der zweiten, von M. Traube[2]) aufgestellten Hypothese nimmt man an, dass die Oxydation eigentlich durch Wasser geschieht, indem ein Theil seines Wasserstoffs den molekularen Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd reducirt. In Anbetracht der Thatsache, dass trockner Sauerstoff unter den gewöhnlichen Bedingungen der Oxydation unwirksam ist, scheint die Traube'sche Ansicht am wahrscheinlichsten, und die Rolle des Wassers lässt sich aus den Berthollet'schen Ansichten über chemische Verwandtschaft herleiten. Die Polarität des Sauerstoffs im Wasser ist wegen Anwesenheit der Wasserstoffatome relativ viel weniger negativ, als die der Atome des Sauerstoffmoleküls, und es muss daher ein Streben nach grösserer Neutralisation durch Austausch von solchen Sauerstoffen in dem Gemisch existiren. Als erstes Stadium der Umsetzung kann man den Uebergang von erst einem Wasserstoff an eins der ungesättigten Atome des Sauerstoffmoleküls, dann, unter Aufhebung einfacher Bindung der Sauerstoffe, von dem zweiten

[1]) Nach Williamson (Ann. Chem. 77, 45) findet stets Atomenaustausch unter den eignen Molekülen statt, während van't Hoff (Zeitschr. phys. Chem. 16, 410) die Existenz von einer relativ geringen Anzahl von Atomen oder Jonen annimmt. Clausius (Pogg. Ann. 103, 646; 121, 256) nahm an, dass eine Anzahl der Sauerstoffmoleküle von dem oxydirenden Körper in Atome zerlegt wird, und, wenn dieser negativ ist, wie Phosphor, das negativere der Sauerstoffatome sich mit diesem verbinde.

[2]) Ber. 18, 1877 u. 1890; 22, 1496 u. 3057; 26, 1471.

Wasserstoffatome mit Wasserbildung annehmen, indem die im verschieden polaren Zustande sich befindenden Sauerstoffatome zu einem Molekül sich vereinigen. Das Umtauschmoment repräsentirt offenbar einen Zustand des Sauerstoffs, der, obwohl er nie aus der starken Anziehungssphäre eines zweiten Sauerstoffs von verschiedener Polarität tritt, doch bis zum Zustandekommen der Molekülbildung in einem Zustand von grösserer chemischer Activität sich befinden muss. Ist eine Substanz, wie Zink, in einem solchen Gemenge, das, obwohl es allein Wasser nicht zu zersetzen vermag, doch bedeutende Verwandtschaft zum Hydroxyl besitzt, so können neben völligem Austausch auch die im ersten Stadium vorhandenen Hydroxyle sich mit dem Metall verbinden, indem die entsprechenden Wasserstoffatome den molekularen Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd reduciren.

Die Oxydation von Aldehyd zu Säure mittels freien Sauerstoffs besteht nach der obigen Ansicht in der Einschiebung von Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, indem letztere Elemente sich zu dem ungesättigten Sauerstoffatom addiren, und es ist dies ein Punkt, welcher nachdrücklich hervorzuheben ist. V. Meyer hat in der oben erwähnten Arbeit eine verbreitete Meinung ausgesprochen; aber dieselbe ist sicherlich auf eine unrichtige Auffassung der Verhältnisse gegründet, weil dabei der Unterschied bei der Einschiebung zwischen Kohlenstoff und einem Nichtmetall, und zwischen Kohlenstoff und einem Metall nicht auseinander gehalten wird. Die Einschiebung von Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und einem Nichtmetall bedingt eine Anhäufung von negativen Atomen, und geschieht nur unter Bedingungen, die eine völlige Verbrennung der entstehenden, leicht zerlegbaren Substanz zur Folge hat; dagegen führt die Einschiebung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff einen Neutralisationszustand herbei, und das ganze Gebiet der organometallischen Derivate ist ein Zeugniss dafür, dass die Einschiebung nicht allein von Sauerstoff, sondern von anderen mehrwerthigen Nichtmetallen, und auch von nichtmetalischen Oxyden, um so leichter vor sich geht, je positiver das Metall ist, je vollkommener also der Sauerstoff oder das Oxyd neutralisirt wird.[1])

[1]) Der Addition von ≡CH zu O= stehen zahlreiche Analogien zur Seite, und der Satz, dass eine solche Oxydation durch Einschiebung von

Wenn man von der Frage, ob eine chemische Umsetzung ohne Anwesenheit von Wasser vor sich geht, absehen will[1]), so ist es keineswegs ausgeschlossen, dass der molekulare Sauerstoff nicht direct oxydiren kann. Es handelt sich nur um Kohlenstoff und ein Metall, beide von genügender Positivität, wenn eine Addition, wie bei der Bildung von Zinkäthylsuperoxyd, vor sich gehen soll. Die Versuche von Erlenmeyer jun. über die Oxydation von Benzaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid lassen sich wohl am einfachsten durch die Addition zu molekularem Sauerstoff erklären. Die Verwandtschaften beim Aldehyd und Sauerstoff sind nicht ausreichend, um die Addition zu bewirken; bringt man aber ein Reagens, wie Essigsäureanhydrid, zum System, welches auf das Additionsprodukt unter Wärmeentwicklung einwirkt, so kann die Addition dadurch zu Stande kommen. Die Reaction nach dieser Auffassung wird auf folgende Weise dargestellt:

$$C_6H_5-CHO + O\dot{-}\dot{O} = C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O-O-H\end{matrix}\cdot$$

Auf das jedenfalls nicht sehr stabile Monobenzoylwasserstoffsuperoxyd kann Acetanhydrid in zwei Richtungen wirken, entweder unter Bildung von Benzoylacetylsuperoxyd:

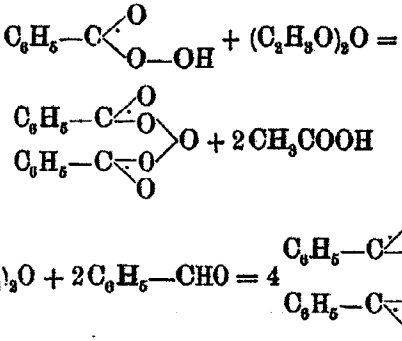
$$C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O-O-H\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3-CO\\ CH_3-CO\end{matrix}\!\!>\!O =$$

$$C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O-O-OC-CH_3\end{matrix} + CH_3COOH$$

Sauerstoff zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff vor sich geht, ist mit unseren jetzigen Kenntnissen vereinbar. Ob das erste Oxydationsprodukt fassbar ist, hängt offenbar von der Oxydirbarkeit desselben ab. Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und ein Nichtmetall einzuschieben und das Produkt zu isoliren, ist nur beim Bor gelungen, das sich demnach wie ein Metall verhält. Bor ist schon genügend metallisch, um von 3 Aethylgruppen die Positivität eines ziemlich starken Metalls anzunehmen, aber sein nichtmetallischer Charakter zeigt sich noch in der Einschiebung von nur 2 Sauerstoffatomen. Eine genauere Untersuchung dieser Reaction wäre von grossem Interesse.

[1]) Nach den Versuchen von Morley (Zeitschr. anal. Chem. 27, 1) dürfte man selbst mit Phosphorpentoxyd nicht absolut wasserfreien Sauer-

oder, unter Wasserabspaltung, und nun wirkt das wohl unbeständige Anhydrid oxydirend auf Aldehyd ein:



Es scheint fast, als ob geringe Verschiedenheiten in den Versuchsbedingungen die Reaction nach der einen oder der andern Richtung drängen, denn nach Erlenmeyer jun.[1]) und Jorissen[2]) bildet sich Benzoylsuperoxyd, dagegen konnte Nef[3]) diesen Körper nicht erhalten, sondern nach ihm soll Benzoylacetylsuperoxyd entstehen.

In seinen schönen Untersuchungen über die Oxydation von Fettketonen hat G. Wagner[4]) nicht allein die obwaltenden Gesetze zum ersten Mal richtig ermittelt, sondern das Wesen des Vorganges interpretirt. Nach seiner Auffassung findet die Hydroxylirung immer an den Kohlenwasserstoffradicalen, die direct mit dem Carbonyl verbunden sind, statt, und die weitere Oxydation geht nun durch Angriff der Carbinolgruppe unter Bildung eines Diketones vor sich, welches dann nach bekannter Weise unter Säurebildung zerfällt. Wagner hat gezeigt, dass, wenn es sich um Oxydation von C_nH_{2n+1}—CO—CH_3 handelt, die alte Popoff'sche Regel, wonach das

---

stoff erhalten. Versuche über das Verhalten von Zinkäthyl gegen möglichst wasserfreien Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen gedenke ich anstellen zu lassen.

[1]) Ber. 27, 1959.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 22, 54.

[3]) Ann. Chem. 298, 284. Jorissen (Centralbl. 69, II, 1094) hat nach der Erscheinung der Nef'schen Versuche die Bildung von Benzoylacetylsuperoxyd nicht beobachten können.

[4]) Dies. Journ. [2] 44, 257.

Carbonyl mit dem kleineren Radical verbunden bleibt, im Ganzen richtig ist. Geht man indessen von einem Keton aus, in welchem das Carbonyl nicht mit Methyl in Verbindung ist, so findet die Oxydation gleichzeitig an beiden mit Carbonyl verbundenen Radicalen statt; dafür wird eine Anzahl Regeln der verschiedenen Möglichkeiten aufgestellt.[1])

Bei Ketonen von der Constitution $C_nH_{2n+1}-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}O-\overset{1}{C}H_3$ wird augenscheinlich $\overset{3\,4}{C}H_2$ in weit bedeutenderem Maasse durch Alkyl, als $\overset{1\,2}{C}H_3$ beeinflusst, denn es kommt mindestens der Unterschied von $\overset{2\,3}{C}H_3 + \overset{3}{H}$ weniger $\overset{4\,5}{C}H_3 + \overset{2}{H}$ dem Methylen zu Gute, und ein solcher Unterschied kann bekanntlich eine Reaction fast in einer einzigen Richtung bewirken. Eine ähnliche Differenz kommt den wasserstoffärmeren von zwei mit Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatomen zu Gute, wodurch die dritte Regel von Wagner erklärt wird.

Geht man aber von $C_nH_{2n+1}-CH_2-CO-CH_2-CH_3$ aus, so kann ein solcher Unterschied zwischen den beiden an Carbonyl gebundenen Methylenen nicht vorhanden sein; denn in diesem Fall handelt es sich um die Differenz von Radicalen, die weiter entfernt sind als $\overset{2\,3}{C}H_3$. Bei der Oxydation von solchen Ketonen hat Wagner gezeigt, dass ein Gemisch von mehr als zwei Säuren entsteht.[2])

Die Processe der Substitution in der organischen Chemie sind schwieriger, als die Additionserscheinungen der Theorie unterzuordnen, da es sich um die Trennung und die Affinitäten von vier Theilen handelt. Man kann sich vorstellen, dass Chlor auf —CH einwirken würde, wenn die Verwandtschaft von Kohlenstoff zum Wasserstoff zusammen mit der von Chlor zu Chlor gleich oder geringer sind, als die von Kohlenstoff zu Chlor und die von Wasserstoff zu Chlor. Wirkt

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 300.

[2]) Die weitere Discussion der Oxydation von Ketonen kann erst dann mit Erfolg durchgeführt werden, wenn der Einfluss von den schwach negativen Gruppen $\overset{6\,7}{C}H_3$ und $\overset{7\,8}{C}H_3$ ermittelt wird. Versuche zur Entscheidung dieser Frage sollen angestellt werden.

nun irgend ein Factor auf —CH ein, durch den die Verwandtschaft von C zu H vermindert und gleichzeitig die von H zu Cl vergrössert wird, so muss die Umsetzung offenbar begünstigt werden, und eine solche Wirkung kommt jedem Alkyl zu (Regel VII). Der Einfluss eines negativen Radicals ist complicirter, denn, obwohl der Umsatz einerseits durch Verminderung der Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff (Regel VIII) bevorzugt wird, so findet doch andererseits gleichzeitig durch die Abnahme der Affinitäten von Kohlenstoff zum Chlor und von Chlor zum Wasserstoff eine Verminderung der Umtauschleichtigkeit statt. Ob nun die Einführung von einer negativen Gruppe an die Stelle von Wasserstoff befördernd oder vermindernd auf die Umsatzleichtigkeit der übrigen Wasserstoffe wirkt, hängt davon ab, in welche Richtung die Aenderungen am grössten ausfallen; es handelt sich um eine Sache der Erfahrung. Jedes negative organische Radical bevorzugt die Reactionsfähigkeit des Wasserstoffs, und der Grad der Bevorzugung wächst mit der Negativität derselben. Man findet daher, dass Halogen leichter auf Acetaldehyd als auf Aceton, auf Aceton leichter als auf Essigsäureanhydrid, auf das Anhydrid leichter als auf Essigsäure einwirkt, da bei diesen Beispielen das Radical stufenweise an Negativität abnimmt. Die gleiche Zunahme der Substitutionsfähigkeit findet statt, selbst wenn man 2 Carboxyle an Stelle von Wasserstoffatomen einführt, wie man aus der grösseren Reactionsfähigkeit bei der Malonsäure gegenüber Essigsäure ersieht. Die Summa des Einflusses von 2 Carboxylen bewirkt aber einen Zustand der Methylenwasserstoffatome, welcher der Grenze derselben an Reactionsfähigkeit nahe liegen muss; denn zwei Acetyle bewirken eine Abnahme derselben im Vergleich mit dem Einfluss der Carboxyle. Das nämliche Verhältniss kommt selbstverständlich auch bei den negativen anorganischen Radicalen zum Vorschein, nur kann in diesem Fall ein relativer Schutz schon durch ein einzelnes Radical ausgeübt werden. So wird z. B. durch Hydroxyl eine sehr bedeutende Reactionsfähigkeit von an dem gleichen Kohlenstoff haftenden Wasserstoffe gegen Halogen bedingt, dagegen findet man in den Nitroalkanen eine relativ grosse Beständigkeit des Wasserstoffs, da die Nitrogruppe von so stark ausgeprägtem negativen Charakter ist.

Die Folge des Einflusses vom negativen Carboxyl ist die

bekannte Markownikoff'sche Substitutionsregel für organische Säuren, wonach eins der am meisten unter dem Einfluss des negativen Radicals befindlichen α-Wasserstoffatome zuerst angegriffen wird. Man wird aber sicherlich fehlgehen, eine solche Regel in allen Fällen gelten zu lassen; denn die Eintrittsstelle ist von den Gesammteinflüssen der Atome im Molekül abhängig, und weil der Einfluss des Carboxyls den irgend eines normalen Alkyls übertrifft, so darf man keineswegs daraus folgern, dass dies bei jedem Alkyle der Fall ist. Die Isovaleriansäure sollte, der Markownikoff'schen Regel gemäss, mit Chlor das α-Chlorderivat liefern, dagegen entsteht nach Montemartini[1]) die β-Chlorsäure. Es hat daher der Einfluss von zwei $\overset{2\,3}{C}H_3$ auf Methin den von Carboxyl auf Methylen überwogen, und dieser Fall mahnt bei der Verallgemeinerung jeder empirischen Regel zur Vorsicht. Auch der schützende Einfluss von mehreren negativen Gruppen kommt ins Spiel und kann zur Umkehrung der Regelmässigkeit führen. Die Einführung des Acetyls im Methan bedingt, dass im Aceton der Wasserstoff in einem zur Umsetzung sehr günstigen Zustand ist; aber die Einführung eines zweiten Acetyls hat einen relativen Schutz der am meisten unter den negativen Einflüssen liegenden Wasserstoffatome zur Folge. Man findet daher, dass Diacetylmethan, mit Chlor oder Brom behandelt, Substitutionsprodukte liefert, worin Methyl- und nicht Methylenwasserstoffatome ersetzt werden[2]); daher vermeidet das Halogen den Wasserstoff, welcher am meisten dem negativen Einflusse ausgesetzt ist.

Selbst bei dieser Complicirung der Verhältnisse sind die Möglichkeiten keineswegs erschöpft; denn die Verwandtschaft des Substituenten muss ebenfalls eine Rolle spielen, und dadurch kann auch die Eintrittsstelle eine Aenderung erleiden. Nach obiger Auseinandersetzung bedingt ein Ersatz von $\overset{2}{H}$ durch $\overset{2\,3}{C}H_3$ eine Lockerung von Kohlenstoff und Wasserstoff, gleich-

[1]) Centralblatt 68, II, 1100; 70, I, 182. Es ist mir nicht wahrscheinlich, dass nur β-Wasserstoff angegriffen wird; die bei der Reaction entstehende Dichlorisovaleriansäure ist vielleicht aus der α-Chlorisovaleriansäure entstanden.

[2]) Combes, Ann. Chim. [6] 12, 237 u. 240.

zeitig eine Vermehrung der Positivität derselben, und nach dem Vertheilungsprincip muss diese Aenderung relativ mehr zu Gunsten der Einwirkung des Chlors als des weniger negativen Broms ausfallen; andererseits, obwohl ein grösserer Schutz des Wasserstoffs gegen Chlor, als gegen Brom nöthig ist, müssen doch durch die Einführung von negativen Radicalen die α-Wasserstoffatome relativ für den Ersatz durch Brom geneigter werden. Es ist dies ein Gebiet, das bis jetzt wenig erforscht worden ist, aber ich bin überzeugt, dass eine umfassende und richtige Substitutionslehre ohne Berücksichtigung dieser Verhältnisse unmöglich ist. Ein Fall des nothwendigen, grösseren Schutzes gegen Chlor als gegen Brom liegt in dem früher[1]) besprochenen Verhalten von Chlor und Brom gegen Acetessigester vor; und es ist keineswegs unmöglich, dass die Angabe von Balbiano[2]), es bilde sich β-Chlorbuttersäure bei der Einwirkung von Chlor auf Buttersäure, nicht unrichtig ist. Aus der Bildung von β-Chlorisovaleriansäure ist nach obiger Auseinandersetzung keineswegs zu folgern, dass Brom und Isovaleriansäure ebenfalls ein β-Derivat geben müssen, und nach den vorhandenen Angaben[3]) entsteht bei dieser Reaction, jedenfalls weit vorwiegend, eine α-Bromsäure.

Die angeführten Beispiele genügen wohl, um zu zeigen, dass der Einfluss von negativen Gruppen auf die Umtauschleichtigkeit von Wasserstoff periodischer Natur ist, indem mit zunehmender Negativität die Bevorzugung in einen Zustand relativen Schutzes übergehen kann; und dass ferner, dem Vertheilungsprincip gemäss, auch die chemische Natur des Substituenten in Rechnung gezogen werden muss. Diese dualistische Art des Einflusses von negativen Gruppen zeigt sich nun bei allen

---

[1]) A. Michael, dies. Journ. [2] 37, 501—505.

[2]) Ber. 10, 1749; 11, 348. Es sollte jedenfalls α-Chlorbuttersäure gleichzeitig entstehen, und wenn die Angabe von Balbiano richtig ist, dass nur eine einzige Monochlorsäure entsteht, so liegt der Grund wohl darin, dass die α-Säure zur Bildung der höher substituirten Säuren verwendet wird. Zum Verständniss der Reaction ist die Untersuchung der höheren Derivate nothwendig, und die Reaction wird von diesem Standpunkt aus in meinem Laboratorium neu untersucht.

[3]) Clark u. Fittig, Ann. Chem. 139, 199; Schmidt u. Sachtleben, das. 193, 106; Schleicher, das. 267, 115.

chemischen Processen, und steht offenbar in engster Beziehung zu dem Entropieverlauf der Reaction.

Es ist oben angenommen, dass die Reactionsfähigkeit von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff mit der Ansammlung von negativen organischen Radicalen an dem nämlichen Kohlenstoff zunimmt, und diese Annahme wird durch eine überaus grosse Anzahl von Thatsachen bestätigt. Fast die einzige wichtige Ausnahme von dieser Regel bildet die Fittig'sche Erklärung der Perkin'schen Reaction, wonach der α-Wasserstoff weniger reactionsfähig in Säureanhydride als in den Salzen der entsprechenden Säuren sein soll. Da diese Auffassung fast allgemein angenommen ist, scheint es von Interesse, auf den Gegenstand jetzt näher einzugehen, als dies vor mehreren Jahren kurz geschah[1]), und es wurden neue Versuche zur Aufklärung der Perkin'schen Reaction angestellt. Die Hauptargumente von Fittig sind folgende:

1. Durch längeres Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und dem Natriumsalz von Propionsäure resp. Buttersäure auf 100° entsteht keine Zimmtsäure, sondern Alkylhomologe derselben. Bei 180° bildet sich dagegen grösstentheils die Zimmtsäure, da das Anhydrid mit den Salzen zu Natriumacetat und Propionsäureanhydrid resp. Buttersäureanhydrid sich umgesetzt hat.

2. Die Annahme von Perkin, dass es sich um eine Polymerisation zwischen Aldehyd und Anhydrid handelt, kann nicht zutreffend sein, da ähnliche Synthesen bei zweibasischen Säuren stattfinden, die der Anhydridbildung unfähig sind.

Es sei zunächst daran erinnert, dass nach Versuchen von Fittig und Slocum[2]) die Zimmtsäurebildung nicht bei 100° vor sich gehen soll, während die Bildung von Homologen derselben bei dieser Temperatur stattfindet. Perkin[3]) hat in Anbetracht dieser Verhältnisse darauf hingewiesen, dass die Zimmtsäurebildung bei den Fittig'schen Versuchen aus-

---

[1]) A. Michael, Amer. Chem. Journ. 5, 206.
[2]) Ann. Chem. 227, 59.
[3]) Chem. Soc. Journ. 49, 321.

geschlossen war. Schon von Tiemann und Kraaz[1]) ist hervorgehoben, dass beim Erhitzen vom Anhydrid einer stärkeren, mit dem Salz einer schwächeren Säure eine Umsetzung vor sich gehen muss, und dieser unbestreitbaren Annahme stimmt auch Fittig zu, aber seiner Meinung nach soll dieselbe erst wesentlich höher als bei 100° stattfinden. Diese Ansicht von Fittig ist unhaltbar. Im speciellen Theil der Arbeit wird bewiesen, dass man äquivalente Mengen von Essigsäureanhydrid nur ganz kurze Zeit, weniger als 20 Minuten lang, mit dem Natriumsalz der normalen oder iso-Capronsäure auf 100° zu erhitzen braucht, um 80%—90% Capronsäureanhydrid zu erhalten, und gleichartige Versuche mit den Natriumsalzen der Propion- und Buttersäure und mit Essigsäureanhydrid ergaben analoge Resultate. Es liegt in der That in dem Verhalten von Essigsäureanhydrid zu den Salzen von homologen Säuren die vortheilhafteste Methode zur Darstellung von deren Anhydriden, namentlich für Säuren von der 4. Reihe an.[2]) Durch diese Resultate wurde gleich von Anfang an der Fittig'schen Ansicht ihre Hauptstütze genommen. Fittig erhitzte Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumbutyrat, und nach wochenlangem Erhitzen auf 100° entstand die Phenylangelicasäure in guter Ausbeute; wenn aber Buttersäureanhydrid nach kurzem Erhitzen auf diese Weise gebildet wird, so darf man offenbar aus seinem Versuch nicht schliessen, dass die obige Säure aus Aldehyd und dem Butyrat gebildet war.

Ist die Auffassung von Fittig richtig, so sollte bei Anwendung von Buttersäureanhydrid und Natriumacetat bei 100° nicht die Phenylangelicasäure, sondern die Zimmtsäure entstehen. Versuche in dieser Richtung zeigten, dass die beiden Säuren gleichzeitig gebildet werden, indessen entstanden etwa 10 Theile von ersterer auf einen Theil der letzteren Säure. Ferner sollte nach Fittig aus Aldehyd, Essigsäureanhydrid und Kaliumbutyrat bei 100° nur Phenylangelicasäure sich bilden; aber auch hier entsteht ein Gemisch, und zwar etwa 2 Thle. von dieser Säure auf 1 Thl. der Zimmtsäure. Ein

---

[1]) Ber. 15, 2061.

[2]) Man wende das Verhältniss von zwei Molekülen Salze zu einem Molekül Anhydrid an.

ganz analoges Resultat erhielten wir, als Capron- anstatt Buttersäure angewandt wurde. Aus dessen Anhydrid und Natriumacetat entstand bei 100° Butylzimmt- neben Zimmtsäure im Verhältniss von fünf zu einem Theil, während Essigsäureanhydrid und Natriumcapronat die gleichen Säuren im Verhältniss von 9 zu 5 Thln. lieferte.[1]) Analoge Resultate erhielten wir, als die Versuche bei Temperaturen bis zu 140° ausgeführt wurden. Bei diesen Versuchen erhitzten wir Aldehyd, Salz und Anhydrid im Verhältniss gleicher Moleküle, und angenommen, es habe bei dem Versuch mit Natriumbutyrat das Salz sich völlig mit Essigsäureanhydrid umgesetzt, so enthält das Rohr auf 2 Mol. Aldehyd je 1 Mol. Natriumacetat, Essig- und Buttersäureanhydrid. Beim Gegenversuch mit Buttersäureanhydrid und Natriumacetat könnte bei der angewandten Temperatur nur eine geringe Umsetzung stattfinden. Der α-Wasserstoff des Buttersäureanhydrids ist reactionsfähiger, als der von Essigsäureanhydrid (Regel VII), und demgemäss entsteht bei den Versuchen, bei denen gleichzeitig die 2 Anhydride anwesend sind, stets Phenylangelicasäure im grösseren Verhältnisse; dagegen war bei den Versuchen mit Buttersäureanhydrid, da nur geringe Mengen Essigsäureanhydrid anwesend sein können, die Zimmtsäurebildung sehr untergeordnet. Es ist übrigens von Perkin[2]) hervorgehoben worden, dass Phenylisocrotonsäure aus Benzaldehyd und Propionsäureanhydrid gleich leicht entsteht, ob man essig- oder propionsaures Natrium anwendet; auch hebt er hervor, dass Kochen von Natriumisobutyrat mit Essigsäureanhydrid die Bildung der Doppelverbindung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zur Folge hat; selbst Fittig[3]) hat die Bildung von Isobuttersäureanhydrid in untergeordnetem Verhältniss beim Erhitzen von Natriumsalz und Essigsäureanhydrid annehmen müssen.

Zum Verständniss der Hauptbildung von Zimmtsäure bei 180°, abgesehen davon, welches Anhydrid angewandt wird, wurde die Einwirkung von Buttersäureanhydrid auf Natrium-

[1]) Lorenz (Ber. 13, 759; 14, 786), Conrad u. Bischoff (Ann. 204, 188) und Edeleano (Ber. 20, 616) haben ähnliche Resultate schon früher erhalten, allein sie benutzten stets höhere Temperaturen als 100°.

[2]) Chem. Soc. Journ. 49, 320.

[3]) Ann. Chem. 227, 79.

acetat im offnen Gefäss bei höherer Temperatur untersucht. Bei 150° findet eine Einwirkung nur sehr langsam statt; wurde bis 180° längere Zeit erhitzt, so ging eine Flüssigkeit über, die grösstentheils aus Essigsäureanhydrid bestand. Es ist ersichtlich, dass die grössere Flüchtigkeit des Essigsäureanhydrids die Bildung desselben bedingt hat, und die Bildung der Zimmtsäure bei 180° ist auf das Entstehen dieses Körpers im Rohr zurückzuführen.

Das zweite Argument von Fittig ist negativen Charakters; streng genommen war es bedeutungslos für die Entscheidung der Frage nach dem Verlauf der Reaction bei den einbasischen Säuren. Zur Zeit, als Fittig diese Einwendung gegen die Perkin'sche Auffassung vorbrachte, war es doch so sicher festgestellt, dass der Methylenwasserstoff in der Malonsäure viel reactionsfähiger, als der Methylwasserstoff in Essigsäure ist, um dadurch irregeführt zu werden. Man wusste z. B., dass Benzaldehyd und Malonsäure, allein auf 130° erhitzt, Zimmtsäure ergaben[1]), während aus Aldehyd und Essigsäure dieselbe bei keiner Temperatur erhalten werden konnte, und die Versuche von Fittig und Stuart[2]) sind nur als weitere Beispiele dafür anzusehen. Benzaldehyd wirkt leichter auf Essigsäureanhydrid, als auf Essigsäure, weil man an Stelle von Carboxylwasserstoff den negativen Sauerstoff, auf Malonsäure leichter als auf Essigsäure, weil man das negative Carboxyl an die Stelle von Wasserstoff eingeführt hat. Wenn nun Aldehyd, Natriummalonat und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur Zimmtsäure liefern, so bildet sich wohl zunächst das gemischte Anhydrid, $H_2C—(COOOCCH_3)_2$ und Natriumacetat, und die erste Verbindung polymerisirt sich mit dem Aldehyd, unter nachheriger Wasserabspaltung, Einwirkung des Wassers auf das gemischte Anhydrid und Zerfall des freigemachten Carboxyls unter Kohlendioxydabgabe.[3]) Wenn ein Gemisch von Aldehyd, Natriummalonat und Eisessig die Benzalmalonsäure lieferte, so kommt das daher, dass in einem solchen Gemisch etwas freie Malonsäure entsteht, auf die Aldehyd ein-

[1]) A. Michael, Amer. Chem. Journ. 5, 205.

[2]) Ber. 16, 1436; Journ. Chem. Soc. 43, 403.

[3]) Die Wasserabspaltung kann durch das gemischte Anhydrid bedingt werden.

wirkt; die Zersetzung des Malonats wird durch die Bildung der stärkeren Benzalmalonsäure beschleunigt.

Wenn auch die Fittig'sche Ansicht, dass der Aldehyd bei der Perkin'schen Synthese auf das Salz und nicht auf das Anhydrid wirkt, unhaltbar ist, so kann man doch nicht behaupten, dass die Phasen dieser Synthese klar sind. Nach unseren Versuchen entsteht stets ein neutrales Oel, das wohl ein Benzylidenderivat repräsentirt, und, wie schon Perkin[1]) hervorhob, kann solche Verbindung eine Rolle mitspielen. Derselbe Forscher[2]) hat ferner bewiesen, dass Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid eine Doppelverbindung liefert, und dass solche Körper auch beim Kochen von Essigsäureanhydrid mit Natriumisobutyrat oder -succinat entstehen, und er nimmt an, dass die Zimmtsäuresynthese mit diesem Sachverhalt in Beziehung stehe. Jedenfalls ist die Caro'sche Synthese der Zimmtsäure verständlich, wenn man annimmt, dass das zunächst entstehende Benzylidendiacetat von Natriumacetat, unter Bildung von Benzaldehyd und dieser Doppelverbindung, zersetzt wird, und weitere Einwirkung des Aldehyds auf diesen Körper erfolgt. Die einfachste Annahme, dass Aldehyd unter dem Einfluss des Natriumsalzes eine Aldolpolymerisation mit dem Anhydrid erleidet, ist daher mit Vorbehalt aufzustellen.[3])

Als Typus der doppelten Umsetzung sei das Verhalten von Alkylhalogenen gegen Kaliumhydroxyd näher betrachtet. Es ist ersichtlich, dass durch die Verwandtschaftsänderungen

---

[1]) Chem. Soc. Journ. 49, 318.

[2]) Das. 21, 185.

[3]) Zur Geschichte der Perkin'schen Reaction ist hervorzuheben, dass die Constitution des Cumarins nicht von Fittig (Zeitschr. Chem. 11 (1868), 595), wie allgemein angenommen wird, sondern zuerst von Strecker in seinem damals weitverbreiteten Lehrbuch (5. Aufl. (1867) 745) angegeben wurde. Eine weitere wichtige Erkenntniss war die, dass der α-Wasserstoff der Säuren angegriffen wird. Fittig, Perkin, Baeyer und andere Forscher nahmen an, dass stets der Wasserstoff des Endkohlenstoffradicals in Thätigkeit kam, und erst durch die Arbeit von Gabriel und mir (Ber. 11 (1878), 1015) wurde hierüber Klarheit gebracht. Wir zeigten, dass der Markownikoff'schen Regel (Ann. Chem. 146, 348) eine allgemeinere Bedeutung zuzumessen ist, als man damals zu thun pflegte, indem bei

beim Uebergang von Brommethan zu Jodmethan die Umsetzungsleichtigkeit der verschiedenen Theile dieser Körper mit Kaliumhydroxyd theils begünstigt, theils vermindert wird, da die grössere Affinität von Brom gegenüber Jod zu Kalium die Reaction bevorzugt, während durch die geringere Affinität von Methyl zu Jod als zu Brom, und die von Methyl des Methylbromids zu Hydroxyl dieselbe vermindert wird. Angenommen, dass diese entgegengesetzten Verwandtschaftsäusserungen sich

---

„jeder aus einer Fettsäure (resp. deren Anhydrid) und einem anderen Körper durch Wasserentziehung hergestellten Verbindung der Rest des letzteren die α-Stellung einnimmt." Zum experimentellen Beweis dieses Satzes zeigten wir, dass bei der Bildung von Phtalylpropionsäure die Condensation vermittelst des α-Wasserstoffs der Propionsäure stattfand, da die Phtalylpropionsäure die Eigenschaften des α- und nicht die des β-Derivats aufwies. In Anbetracht dieses damals wie heute gültigen experimentellen Beweises haben wir die von Perkin, Baeyer und anderen Chemikern angenommene Constitution solcher Verbindungen entsprechend abgeändert. Um das Gesetz weiter zu bestätigen, wurde eine andere Versuchsreihe (Ber. 12, 814) angefangen, aber wegen experimenteller Schwierigkeiten, und da andere Chemiker sich dem Gegenstand widmeten, nicht fortgesetzt. Im nächsten Jahr kommt Fittig (Ann. 195, 170) auf denselben Gegenstand, und im Vergleich zu dem obigen klaren Begriff und stichhaltigen Beweis sagt er: „man sieht nicht ein, weshalb gerade das erste Kohlenstoffatom der Fettsäuregruppe den Wasserstoff zur Wasserbildung hergeben soll," und meint, dass die Ansicht, es nehmen die Wasserstoffatome Theil an der Reaction, „gewiss vollkommen die gleiche Berechtigung" habe. Als einziger Wahrscheinlichkeitsgrund für letztere Auffassung wird angeführt, dass die Perkin'sche Phenylcrotonsäure, $C_6H_5-CH=CH-CH_2-COOH$, bei der Addition zu Bromwasserstoff keine α-Bromphenylbuttersäure liefern könne, da bis Erlenmeyer später das Räthsel aufklärte, meinte Fittig, es sei die α-Stellung des Halogens, welche die leichte Kohlendioxydabspaltung bedingte. Es beruhte daher diese Einwendung Fittig's gegen die damalige Perkin'sche Auffassung offenbar nur auf seinen eignen Irrthum. 1880 zeigten Baeyer und Jackson (Ber. 13, 117), dass Nitrophenylvaleriansäure ein Homologes des Hydrocarbostyrils liefert, und Baeyer hat bei dieser Gelegenheit seine früheren Auffassungen über die Constitution der Furfurangelicasäure verlassen. Später, in demselben Jahr, erschien die Arbeit von Conrad und Bischoff (Ann. Chem. 204, 177), worin bewiesen wurde, dass die Phenylangelicasäure die α-Benzalpropionsäure ist, und hervorzuheben ist, dass Conrad (Ann. Chem. 193, 321) bald nach der Arbeit von Gabriel und mir eine solche Constitution für wahrscheinlich gehalten hat. Die Entwickelung der jetzigen Auffassung ist so klar, dass man ihre fast allgemeine Verkennung schwer versteht.

aufheben, so müssen offenbar Brom- und Jodmethan gleich leicht mit Kaliumhydroxyd sich umsetzen, und dass ein solches Verhältniss bei diesen Verbindungen wirklich existirt, geht aus den Versuchen von Conrad und Brückner[1]) hervor. Der Schritt von Methyl- zu Aethylbromid bringt $\overset{3}{H_3}\overset{2}{C}$ zu $\overset{1}{C}$ und $\overset{4}{H_3}\overset{3}{C}$ zu Br, es wirkt daher das eingeführte Methyl nicht allein seiner Stellung halber stärker auf $\overset{1}{C}$, als auf Br, sondern die Negativität des Kohlenstoffs muss wegen der plastischen Natur derselben noch verhältnissmässig viel mehr abnehmen. Die einzige Bevorzugung der Umtauschfähigkeit von Aethylbromid ist, dass dem $\overset{1}{C}$ im Aethylbromid eine grössere Affinität als dem Kohlenstoff des Methylbromids zum Hydroxyl zukommt; vergleichungsweise muss diese Differenz von Methyl zu Aethyl viel geringer beim Hydroxyl als beim Brom ausfallen, da Brom viel negativer ist. Die Abnahme der Affinität des Broms zu Kalium, und die bedeutende Verwandtschaftszunahme von $\overset{1}{C}$ zu Br gegenüber OH muss eine grosse Herabsetzung der Umsetzungsleichtigkeit des Aethylbromids im Vergleich zum Methylderivat zur Folge haben. Die Einführung von $\overset{2}{C}\overset{3}{H_3}$ in Brom- und Jodmethan bewirkt eine wesentliche Verminderung der Negativität von $\overset{1}{C}$, wodurch, da Brom viel negativer als Jod ist, die Festigkeit der Bindung vom ersten Element an $\overset{1}{C}$ relativ eine grössere Zunahme als die von Jod erfährt; wenn dagegen für die Halogene der Einfluss von $\overset{3}{C}\overset{4}{H_3}$ zur Geltung kommt, so spielen die relativen Aenderungen bei diesen Elementen eine weit untergeordnetere Rolle. Die relativen Affinitätsänderungen wirken daher zu Gunsten der Stabilität des Aethylbromids, und wenn Brom- und Jodmethan die gleiche Reactionsfähigkeit zeigen, so muss die des Jodäthans der von Bromäthan überlegen sein. Beim Uebergang von Aethyl- zu Propyljodid kommt $\overset{5}{H_3}\overset{4}{C}$ zu J und $\overset{4}{H_3}\overset{3}{C}$ zu $\overset{1}{C}$ als neues Moment; denn ein C gelangt in eine untergeordnete und drei Wasserstoffatome in

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 4, 650. Soweit mir bekannt, hat man diese merkwürdige Thatsache bisher nicht zu erklären versucht.

eine wichtige Stelle zum Halogen, während zum $\overset{1}{C}$ ein C in eine wichtige und drei Wasserstoffatome in untergeordnete Stellung kommen. Die drei Wasserstoffatome in der fünften Stellung müssen die Negativität des Jods nicht unbedeutend herabdrücken, wodurch die Affinität desselben zum Kalium im gleichen Maasse vermindert wird. Der relative Einfluss von $\overset{5}{H_3}\overset{4}{C}$ auf J und von $\overset{4}{H_3}\overset{3}{C}$ auf $\overset{1}{C}$ lässt sich nicht scharf ermitteln; da aber Kohlenstoff so viel plastischer als Jod ist, so kann man annehmen, dass keine grosse Affinitätsänderung beim Uebergang von Aethyl zu Propyl stattfindet. Es muss daher die Umsetzungsfähigkeit des Propyljodids nicht unbedeutend kleiner, als die von Aethyljodid sein; ein so grosser Unterschied wie beim Uebergang von Methyl- zu Aethyljodid sollte nicht vorkommen, denn im letzten Fall handelt es sich hauptsächlich um den Einfluss von H_3 in der sehr wichtigen dritten Stellung auf ein äusserst plastisches Element, dagegen im ersten Fall um den Einfluss von H_3 in der weniger einflussreichen fünften Stellung auf das weit unempfindlichere Halogen. Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiet rühren von J. Wislicenus[1]) her, und nach seinen Versuchen sollen die Umsetzungszeiten von Methyl-, Aethyl- und Propyljodid mit Natriumacetessigester in Minuten 4, 38, 155 betragen. Nach diesen Zahlen ist die relative Abnahme der Umsetzungsgeschwindigkeit nur etwas mehr als zwei Mal so gross beim Uebergang von Methyl zu Aethyl als von Aethyl zu Propyl. Ein so geringer Unterschied wäre nach obiger Auseinandersetzung kaum zu erwarten, und die spätere eingehende Untersuchung von Conrad und Brückner[2]) ergab, dass Methyljodid 28 Mal schneller als Aethyljodid, und Aethyljodid nur 2,7 Mal schneller als Propyljodid bei dieser Reaction sich umsetzen.

Der Schritt von Propyl- zu Butyljodid bringt $\overset{6}{H_3}\overset{5}{C}$ zu J und $\overset{5}{H_3}\overset{4}{C}$ zu $\overset{1}{C}$; es wird daher einerseits die Verwandtschaft von Halogen zu Natrium relativ weniger vermindert, als beim Aethyl- bezw. Propyljodid, wodurch die relativen Umsetzungsunterschiede begünstigt werden; dagegen ist die relative Abnahme der

[1]) Ann. Chem. 212, 244.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 7, 304.

Negativität von $\overset{1}{C}$ grösser, und dadurch wird das Verhältniss der Umsetzungsunterschiede vermindert. Man sollte hiernach erwarten, dass Butyl- gegen Propyljodid eine kleine, doch nennenswerthe Abnahme der Stabilität zeigen würde; leider sind nur Angaben über das Verhalten der entsprechenden Bromide vorhanden[1]), und nach diesen Resultaten fallen deren Reactionsfähigkeiten näher zusammen, als man erwarten sollte. Beim Uebergang vom Butyl an zu den höheren Alkylderivaten kann offenbar keine bedeutende Abnahme stattfinden, und der relative Einfluss von Methyl in höheren Stellungen ist zu gering, um mittelst der unempfindlichen Untersuchungsmethoden sicher verfolgt zu werden.[2])

Die grosse Verwirrung, die im Gebiete der Substitution herrscht, rührt zum Theil daher, dass kein klarer Ausdruck der relativen Abspaltungsleichtigkeit eines Addends aus homologen organischen Körpern bekannt ist. Die Leichtigkeit der Addition lässt sich leicht aus den vorhergehenden Betrachtungen herleiten, und es kommt nur darauf an, ein Verhältniss zwischen Additions- und Abspaltungsleichtigkeit zu ermitteln. Zwischen der Additionsleichtigkeit von Aethylen und Propylen für Halogenwasserstoff muss ein grosser Unterschied vorliegen; denn durch Einführung von Methyl kommt $\overset{3}{H_3}\overset{2}{C}$ auf den ungesättigten Kohlenstoff zur Wirkung, welcher sich mit dem chemisch ausgeprägtesten Bestandtheil des Addends verbindet, und diesem Zuwachs der Additionsfähigkeit entgegen wirkt nur $\overset{4}{H_3}\overset{3}{C}$ auf $\overset{1}{C}$ vermindernd bezüglich des passiveren Wasserstoffs. Diese Erklärung wurde durch folgende Versuche bestätigt: Es wurden Röhren, die Aethylen, Propylen, normales und Pseudobutylen und Isobutylen enthielten, gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen mit verschiedenen Halogenwasserstoffen zusammengebracht, und aus den Resultaten ergab sich, dass die Differenz zwischen der Additionsleichtigkeit von

[1]) Lengfeld, Amer. Chem. Journ. 11, 48.

[2]) Hecht, Conrad und Brückner (Zeitschr. phys. Chem. 5, 313) glauben, dass beim Fortschreiten von Propyl zu Butyl die Umsetzungsfähigkeit „noch merklich" fallen solle, und dass ein experimentell bemerkbarer Unterschied zwischen Hexyl, Heptyl und Octyl nicht existirt.

Aethylen und Propylen weit grösser, als von Propylen und normalem oder Pseudobulyten ist; und dass dieselbe grosse Vermehrung der Additionsfähigkeit wieder vorkommt, wenn man im Propylen abermals ein $\overset{3}{H_3}\overset{2}{C}$ an der Stelle von $\overset{3}{H}$ einführt. Weiter zeigte es sich, dass Pseudobutylen nicht allein etwas leichter als der normale Kohlenwasserstoff, sondern auch leichter als Propylen additionsfähig ist. Die Constitutionen von Propylen und von Pseudobutylen liegen derartig zu einander, dass beim Uebergang des ersten zum letzten Körper $\overset{3}{H_3}\overset{2}{C}$ gleichzeitig auf beide Bestandtheile des Addends zur Wirkung kommt, und die Additionsfähigkeit könnte nicht zunehmen, wenn obige Erklärung nicht richtig wäre. Eine geringere Differenz muss zwischen Propylen und normalem Butylen existiren, denn hier handelt es sich um $\overset{4}{H_3}\overset{3}{C}$, und Pseudobutylen muss leichter, als normales Butylen addiren, weil, ausgehend von Propylen, die erste Verbindung durch Einführung von $\overset{3}{H_3}\overset{2}{C}$, die letzte aber durch $\overset{4}{H_3}\overset{3}{C}$ zu $\overset{2}{C}$ entstanden ist.[1])

Dass nun ein bestimmtes Verhältniss zwischen der Leichtigkeit der Addition und der Abspaltung des Addends besteht, ist leicht zu beweisen, und es kommt nur auf den Nachweis der Allgemeinheit derselben an.

Aus Acrylsäure und Bromwasserstoff könnte α- sowie β-Brompropionsäure entstehen; nach dem Additionsgesetz bildet sich nur die β-Säure, und es ist eine bekannte Thatsache, dass sich die β-Säure ungleich leichter als die α-Säure, unter Bromwasserstoffabgabe, in Acrylsäure zurückführen lässt; aus Isobutylen könnte Iso- sowie tertiäres Butylbromid entstehen; es bildet sich aber nur die letztere Verbindung, und dieser Körper ist es auch, der sich am leichtesten in Isobutylen zurückführen lässt. Die gleiche Beziehung kommt beim Vergleich von homologen Verbindungen zum Vorschein. Propylen addirt Bromwasserstoff schwerer, als Isobutylen, und das

[1]) Der Unterschied ist nicht sehr gross, weil im Pseudobutylen $\overset{3}{H_3}\overset{2}{C}$ gleichzeitig gegen Wasserstoff und Halogen zur Wirkung kommt. Die meisten der angeführten Verhältnisse waren aus schon vorhandenen Angaben zu erkennen; aber die bezüglichen Versuche wurden nicht unter gleichartigen Bedingungen angestellt.

gebildete Isopropylbromid zerfällt weniger leicht in Propylen und Bromwasserstoff, als tertiäres Butylbromid in Isobutylen und diese Säure.

Dieses Verhältniss (Regeln III u. IV) zwischen Additions- und Abspaltungsleichtigkeit besteht nun allgemein für jeden Addend, und weiter gilt dasselbe ebenso bei Reactionen stereo- wie structur-chemischer Art. Die Litteratur ist übervoll von Zeugnissen der Richtigkeit dieses Gesetzes, wenn der Addend bei der Addition in zwei ungleichartige Theile zerfällt. Es war aber von Interesse, die Verhältnisse zwischen Addition und Abspaltung von Halogen kennen zu lernen. Die Versuche mit Aethylen, Propylen und Isobutylen ergaben, dass je leichter der Kohlenwasserstoff nach der Theorie sich mit Brom verbinden sollte, desto leichter Brom vermittelst eines Halogenentziehers abzutrennen ist, und das gleiche Resultat ergab sich bei Versuchen mit einer Reihe von Estern homologer einbasischer Säuren.

Bei stereochemischen Reactionen lag schon ein ausgedehntes Material vor, das sich zur Ermittelung der Gesetze der Alloïsomerie angesammelt hat. Es wurde damals experimentell bewiesen[1]), dass, entgegengesetzt der van't Hoff'schen Hypothese, durch Addition von Halogenwasserstoff zu einer Acetylensäure vorwiegend die fumaroïde Modification der β-Halogensäure direct gebildet wird, und weiter, dass die fumaroïde stets leichter, als die entsprechende maleïnoide Modification in die Acetylensäure zurückzuführen ist. Bei der Bildung von Dibromfumar- und Dibrommaleïnsäureester aus Acetylendicarbonsäureester ist das Verhältniss ungefähr drei zu einem Theil[2]), und Bromentziehungsversuche lehrten, dass ersterer bedeutend leichter als letzterer Ester in Acetylendicarbonsäureester zurückverwandelt wird.[3]) Offenbar liegt bei stereochemischen wie bei Structur-Verhältnissen das gleiche Gesetz vor, und zur weiteren Prüfung desselben wurden Entbromungsversuche bei den alloïsomeren $\alpha\beta$-Dibromcrotonsäureestern angestellt. Nach Fittig und Clutterbuck[4]) entsteht bei der Bromaddition zu

[1]) A. Michael, dies. Journ. [2] 52, 305, 346, 360—364.
[2]) Dies. Journ. [2] 46, 228.
[3]) Dies. Journ. [2] 52, 330.
[4]) Ann. Chem. 268, 101.

Tetrolsäure eine bei 120° schmelzende Dibromsäure; indessen wurde später von Pinner[1]) bewiesen, dass im Dunkeln die schon früher bekannte, bei 94° schmelzende Stereomere entsteht, die im Sonnenlicht von Bromwasserstoff leicht in die höher schmelzende Modification übergeführt wird. Entgegen der Hauptbildung von fumaroïden Additionsproducten aus Acetylendicarbonsäure entsteht daher aus Tetrolsäure die niedrig schmelzende, maleïnoide Modification, und nach obigem Gesetz müsste daher von den beiden Estern der maleïnoide am leichtesten sich entbromen lassen. Eine neue Untersuchung der Reaction zeigte, dass auch die Pinner'schen Angaben nicht genau sind; denn durch Anwendung einer besseren Trennungsmethode wurde bewiesen, dass selbst im Dunkeln stets ein Gemisch der beiden Säuren entsteht, von denen die bei 94° schmelzende Säure überwiegt. Die aus den entsprechenden Silbersalzen dargestellten Ester wurden entbromt und, der Erwartung entsprechend, geht der Process am leichtesten bei dem Ester der maleïnoiden Säure vor sich.

Die Aufstellung einer Abspaltungsregelmässigkeit für den Verlust von Halogenwasserstoff aus Monohalogenalkanen in solche Fällen, wo die Bildung von isomeren Alkylenen möglich ist, wurde zuerst von Markownikoff[2]) versucht. Nach ihm sollte der Wasserstoff der Halogensäure von dem der benachbarten Kohlenwasserstoffgruppen herstammen, welche am wasserstoffreichsten ist. Die Thatsache, auf die diese Ansicht begründet war, wurde durch die Untersuchung von Flavitzky[3]) über Amylen erschüttert. Sodann hat A. Saytzeff[4]) hervorgehoben, dass dieser Satz gerade umzukehren ist, indem der Wasserstoff von dem „am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatom" herstammen soll. Die Saytzeff'sche empirische Regel ist bisher ohne Erklärung geblieben und, obwohl auf einem richtigen Princip fussend, ist dieselbe weder streng haltbar, noch stellt sie eine allgemeine Abspaltungsregel dar.

Bei der Halogenwasserstoffabspaltung ist vor Allem hervorzuheben, dass die Leichtigkeit dieser Zersetzung viel mehr

[1]) Ber. 28, 1877.
[2]) Ann. Chem. 179, 299.
[3]) Ann. Chem. 169, 205.
[4]) Ann. Chem. 179, 280.

vom Wasserstoff als vom Halogen abhängig sein muss, denn erstens sind die Halogene mit stark ausgeprägten chemischen Verwandtschaften begabt, und zweitens sind dieselben ungleich weniger als Wasserstoff gegen den Einfluss anderer Elemente empfindlich. Ersetzt man im $H_3\overset{3}{C}-\overset{2}{C}HBr-\overset{1}{C}H_3$ ein $\overset{4}{H}$ durch Methyl, so kommt $\overset{3\,4}{C}H_3$ zu $\overset{2}{C}$ und $\overset{4\,5}{C}H_3$ zu $\overset{1}{C}$. Durch diesen Wechsel wird daher im $H_3C-\overset{3\,4}{C}H_2-\overset{2}{C}HBr-\overset{1}{C}H_3$ die Positivität der Wasserstoffatome erhöht, wodurch die Abspaltung von HBr im Verhältniss zu Isopropylbromid erleichtert wird (Regel VII), zugleich wird auch die Verwandtschaft dieser Wasserstoffatome zum Kohlenstoff vermindert und zwar beim $\overset{4}{H}$ bedeutend mehr, als beim $\overset{2}{H}$. Da aber das eingeführte Methyl in der 4.—5. Stellung zum $\overset{2}{H}$ steht, so sollte die Abspaltung nicht ausschliesslich mit Verwendung von $\overset{4}{H}$, sondern nach dem Vertheilungsprincip sollte zum geringeren Theil auch $\overset{2}{H}$ in Wirkung kommen; es bildet sich daher wenig normales neben Pseudobutylen bei dieser Zersetzung.[1]) Die Verlängerung der normalen Kette nach links kann obiges Verhältniss nur wenig abändern; dagegen muss die Einführung von Methyl an Stelle von $\overset{4}{H}$ abermals stark zu Gunsten des Austritts von $\overset{4}{H}$ wirken, und bei der Zersetzung von $(H_3C)_2-CH-CBrH-CH_3$ kann man bestimmt annehmen, dass die Menge von Isopropyl- im Vergleich zu der von Trimethyläthylen sehr gering ist.

Beim Körper vom Typus R′—CHBr—R (R und R′ normale Alkyle, die wenigstens zwei Kohlenstoffatome enthalten) ist die Saytzeff'sche Regel nicht anwendbar; der Ausgang der Zersetzung lässt sich aber nach obigen Principien verfolgen. Für $H_3C-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2-CH_3$ z. B. kann man sicher annehmen, dass sich neben Hexen-2 auch Hexen-3 im beträchtlichen, obwohl geringeren Verhältniss bilden müsse, denn in diesem Fall handelt es sich nicht um das einseitige Auftreten von $\overset{2\,3}{C}H_3$, sondern um das von $\overset{5\,6}{C}H_3$ gegen $\overset{3\,4}{C}H_3$, daher um einen viel geringeren Unterschied.

---

[1]) Wagner, Ber. 21, 1236.

Eine sehr bemerkenswerthe Ausnahme von der Saytzeff'schen Regel, und von der obigen theoretischen Entwicklung, findet sich in der Bildung von Monoalkylacetylenen aus Ketonen. Diese von Friedel aufgefundene Reaction wurde von Bruylants[1]) weiter geführt, wobei sich zeigte, dass Ketone von dem Typus $C_nH_{2n+1}CO-CH_3$ bei der Behandlung zuerst mit Phosphorpentachlorid, oder Phosphortrichlordibromid, und dann mit Kali allgemein in $C_nH_{2n+1}C\div CH$ übergehen. Geht man von Pentanon-2 aus, so sollte nach der verallgemeinerten Saytzeff'schen Regel aus $H_3C-CH_2-CH_2-CCl_2-CH_3$ zunächst $H_3C-CH_2-CH=CCl-CH_3$ entstehen, welches bei weiterer Zersetzung nicht Pentin-1, sondern Pentin-2 liefern würde. Nach dem Vertheilungsprincip sollte, da CCl_2 ein stark negatives Radical ist, ein Gemisch von beiden Acetylenen sich bilden, worin Pentin-2 vorwiegt. Bruylants hat Pentanon-2 mittelst Phosphorpentachlorid in 2-Dichlorpentan übergeführt, und dieser Körper gab mit alkoholischem Kali 2-Chlorpenten-1 vom Siedepunkt 95°—97°. Bei der Wiederholung dieses Versuches mit ganz reinem Keton[2]) erhielt ich kein constant siedendes Monochlorderivat, sondern das Gemisch fing schon bei 83° an zu sieden; die Temperatur stieg bis 89° und von 89°—92° ging die Hälfte des Produktes über. Beim wiederholten Fractioniren entstand hauptsächlich ein von 83°—85° und ein von 89°—91° siedendes Monochloramylen, während das bei 95°—97° siedende Produkt von Bruylants nicht isolirt werden konnte. Offenbar ist die Angabe dieses Chemikers, es bilde sich bei dieser Reaction ein einheitliches Chloramylen, nicht aufrecht zu erhalten. Bruylants hat das aus seinem Chloramylen gewonnene Pentin-1 als ein einheitliches Produkt angenommen. Nachdem Faworsky die interessante Umwandlung desselben in Pentin-2 mittelst Natriumäthylats nachgewiesen hat, hob er hervor, dass Bruylants wahrscheinlich Gemische zu Händen hatte, indem das zuerst entstandene Pentin-1 zum Theil in Pentin-2, durch das angewandte alkoholische Kali, verwandelt wurde. Da man aber bei dieser Reaction kein

[1]) Ber. 8, 410.

[2]) Bruylants gewann sein Produkt durch Destillation eines Gemisches von butter- und essigsaurem Kalk; es ist fast unmöglich, eine reine Verbindung auf diese Weise zu erhalten.

einheitliches Chloramylen erhält, so war die Bildung eines einheitlichen Pentins von vornherein ausgeschlossen. Neue Versuche über die Zersetzung des zwischen 83°—92° siedenden Gemisches von Chloramylenen bei 120°[1]) zeigten, dass man anstatt einer bei 48°—49° (Bruylants) siedenden Verbindung ein zwischen 48°—56° siedendes Gemisch erhielt, welches nach der Bestimmung mit alkoholischer Silbernitratlösung etwa 50% bis 60% Pentin-1 und 40%—50% Pentin-2 enthält. Es scheint demnach, dass 2-Dichlorpentan beim Chlorwasserstoffverlust direct ein Gemisch von Pentin-1 und -2 liefert.

Es wurde versucht, dieser Frage auch von einer anderen Seite näher zu kommen, indem zuerst nach Bruylants[2]) versucht wurde, 2-Dibrompentan und 2-Dibrombutan vermittelst der Einwirkung von Phosphorchlorbromid auf Pentenon-2 und Butenon-2 darzustellen. Da nach Reboul[3]) durch Addition von Bromwasserstoff zu 2-Brombuten-1 z. Thl. sich das bei 166° siedende normale Butylenbromid bildet, so sollte, wenn 2-Dibrombutan wirklich in 2-Brombuten-1 zerfällt, dieser Körper unter den Additionsprodukten von Bromwasserstoff zu dem Brombuten aus 2-Dibrombutan auftreten. Die obigen Dibromalkane liessen sich auf keine Weise aus den Ketonen gewinnen, trotzdem der Versuch auf verschiedenste Weise modificirt wurde. Eine Einwirkung fand selbst bei — 20° statt, aber es entstanden hauptsächlich bromirte Ketone; auch die Einwirkung von Phosphorpentabromid führte nicht zum Ziele.[4]) Dieses Resultat war übrigens theoretisch zu erwarten, denn aus Aceton erhält man eine nur geringe Ausbeute von 2-Dibrompropan, und die homologen Ketone sind noch leichter zu bromiren, dagegen ist der Carbonylsauerstoff schwieriger durch Ha-

[1]) Unter dieser Temperatur geht die Pentinbildung sehr langsam und sehr unvollständig vor sich. Selbst beim längeren Erhitzen auf 120° ist die Zersetzung nur etwa zur Hälfte vollendet. Pentin-1 wird durch Natriumäthylat nur zum sehr geringen Theil bei dieser Temperatur in Pentin-2 verwandelt.

[2]) Ber. 8, 413. [3]) Ber. 24, 905 c.

[4]) Es kann sich höchstens um Bildung von Spuren Dibromalkanen handeln, da die erhaltenen Produkte, mit alkoholischem Kali erhitzt, wodurch die bromirten Ketone zersetzt werden, nur geringe Mengen von Bromderivaten gaben. Die Angaben von Bruylants beruhen sicherlich auf einem Irrthum.

logen ersetzbar. Es wurde dann aus Pseudobutylenbromid das 2-Brombuten-2 dargestellt, um durch Bromwasserstoffaddition auf diese Weise zu 2-Dibrombutan zu gelangen; es ist aber schon oben angegeben, dass, entgegen der Angabe von Wislicenus und Holz, ein Gemisch von 2-Dibrombutan und Pseudobutylenbromid entsteht. Der durch Fractioniren zwischen 143°—146° erhaltene Antheil, welcher wohl zum grössten Theil aus 2-Dibrombutan bestand, wurde auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali in Brombuten übergeführt und dieses mit Bromwasserstoff behandelt. Man erhält ein Produkt, das von 142°—160° siedet, worin jedenfalls normales Butylenbromid, jedoch in sehr untergeordneter Menge anwesend war. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als man 2-Brompentan aus reinem Pentin-2 durch Bromwasserstoffaddition darstellte und das Produkt der gleichen Behandlung unterwarf. In Anbetracht dieser Resultate glaube ich, dass die Frage nach dem Verlauf der Halogenwasserstoffabspaltung aus 2-Dihalogenalkanen vorläufig als eine offene anzusehen ist.[1])

Der Einfluss von negativen Radicalen auf den Verlauf der Abspaltung ist verwickelter, als der von positiven Gruppen, und zwar aus dem gleichen Grund wie bei den Substitutionen. In $\overset{4}{H_3}\overset{3}{C}-\overset{2}{C}\overset{3}{H_2}-\overset{1}{C}OOH$ ist nicht allein die Verwandtschaft von $\overset{2}{C}$ zu $\overset{3}{H}$ ungleich mehr, als die von $\overset{3}{C}$ zu $\overset{4}{H}$ von Carboxyl gelockert, demgemäss die Abspaltung von $\overset{3}{H}$ bevorzugt wird; sondern es steht auch $\overset{3}{H}$ in der vierten, $\overset{4}{H}$ dagegen in der fünften Stellung zu den Sauerstoffatomen, daher die Affinität von $\overset{3}{H}$ weniger als die von $\overset{4}{H}$ gegenüber einem negativen Atom vermindert wird. Gerade wie bei Substitutionsprocessen bevorzugt die Lockerung der Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff die Abspaltungsleichtigkeit bis zu einer gewissen Ansammlung des negativen Einflusses, um dann mit der Vermehrung desselben eine relative Abnahme zu erleiden.

---

[1]) Diese Versuche werden fortgesetzt, so auch der Verlauf der Addition von Bromwasserstoff zu 2-Brombuten-1 eingehend untersucht, da das Ausgangsprodukt von Reboul keine Garantie der Reinheit bieten konnte.

Dieser Wendepunkt ist bei unseren jetzigen Kenntnissen kaum erkennbar, aber es steht fest, dass ein einzelnes organisches Radical die Abspaltung im directen Verhältniss zu seiner Negativität bevorzugt.

Vergleicht man α- und β-Brompropionsäure von diesem Standpunkte aus, so ist ohne Weiteres zu ersehen, dass die β- viel leichter, als die α-Verbindung Acrylsäure liefern sollte; selbst die leichtere Abspaltung von HBr aus der β-Säure, als aus Aethylbromid, ist verständlich, denn in $\overset{3}{C}\overset{4}{H}_3—\overset{2}{C}HBr—\overset{1}{C}OOH$ handelt es sich um $\overset{3}{C}\overset{4}{H}_3$ gegen Carboxyl und $\overset{4}{H}$ in der wichtigen fünften Stellung gegenüber Sauerstoff, daher die Abnahme der Affinität von $\overset{4}{H}$ zum Halogen von grösserer Bedeutung, als die Lockerung der Verwandtschaft von $\overset{3}{C}$ zu $\overset{4}{H}$ ist.

Ersetzt man ein Methylwasserstoffatom der α-Brompropionsäure durch Methyl, so wird dadurch die Abspaltung von β-Wasserstoff begünstigt; da aber Methyl im Vergleich zum Carboxyl ein schwaches Radical darstellt, so durfte man erwarten, dass dieser Zerfall von α-Brombutter- in Crotonsäure doch nur schwierig vor sich gehen würde. Während man bisher aus α-Brompropionsäure die Bildung von Acrylsäure nicht beobachtet hat, ist die Bildung von Croton- aus α-Buttersäure mehrfach nachgewiesen worden; indessen soll, nach der Untersuchung von Erlenmeyer[1]) und von Marx[2]), die Crotonsäurebildung auf die Gegenwart von etwas β-Derivat in der angewandten Säure zurückzuführen sein. Die Bildung von etwas β-Derivat findet nach Erlenmeyer[1]) statt, wenn man Buttersäure und Brom höher als bei 100° aufeinander wirken lässt, und nach Marx[2]) soll sogar beim längeren Erhitzen der bei 172° siedende α-Brombuttersäureester zum grossen Theil in den bei 185° siedenden β-Ester übergehen. Da man theoretisch die Bildung von etwas Crotonsäure aus α-Brombuttersäure erwarten konnte, und ferner die angebliche Verwandlung von α- in β-Ester von gleichem Standpunkt sehr fraglich erschien, so wurden diese Versuche wiederholt und zu gleicher

[1]) Ber. **10**, 636.

[2]) Dissertation, und Erlenmeyer, Lehrb. II, 93.

Zeit ähnliche Versuche mit α-Brompropion- und α-Bromisobuttersäure angestellt. Die Bromsäuren wurden nach der Hell-Volhard'schen Methode, und bei der Buttersäure auch durch Erhitzen derselben mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° und Destillation im Vacuum, dargestellt und mit Barythydrat zerlegt. Aus α-Brompropionsäure wurden 0,7 %, aus α-Brombuttersäure etwa 4 % und aus α-Bromisobuttersäure etwa 8 % der entsprechenden ungesättigten Säuren erhalten, und es lag keine Differenz in dieser Beziehung bei α-Brombuttersäure verschiedener Darstellungsart vor. Bei der Wiederholung der Marx'schen Versuche wurden nicht allein seine Angaben aufs Peinlichste eingehalten, sondern der α-Brombuttersäureester wurde auf die verschiedenste Weise dargestellt. In allen Fällen gewinnt man eine bei 116°—118° unter 16 Mm., und bei 212°—214° unter 760 Mm. Druck siedende Flüssigkeit, welche die gleiche Verbindung darstellt und, mit Baryumhydrat zersetzt, etwa 4,3 % des Esters an Crotonsäure liefert. Den bei niedriger Temperatur dargestellten Körper kann man längere Zeit und wiederholt destilliren, ohne dass der Kochpunkt mehr als um 1°—2° sich erhöhte, und Zersetzungsversuche mit einem solchen Produkt ergaben nur eine geringe Vermehrung der Crotonsäurebildung, indem dieselbe von 4,3 % auf höchstens 6 % stieg.[1]) Entsprechende Versuche mit

[1]) Nach Hell und Lauber (Ber. 7, 560) soll die feste Crotonsäure reichlich auf diese Weise entstehen, während ich (dies. Journ. [2] 38, 12, Fussnotiz) nur eine äusserst geringe Ausbeute erhalten konnte. Schreiner (Ann. Chem. 179, 16) giebt an, Crotonsäureester aus α-Brombuttersäureester und Natriumäthylat erhalten zu haben, während Duvillier (Ann. chim. [5] 17, 532) nur α-Aethoxybuttersäureester gewann. Die Erklärung von Erlenmeyer u. Hecht (Lehrb. von Erlenmeyer II, 93), dass Hell und Lauber einen umgewandelten Bromester anwandten, ist jetzt nicht mehr haltbar, und diese Chemiker geben übrigens an, dass der angewandte Ester bei 170°—172° siedete. Die Ursache, dass solche α-Halogensäuren mit Alkalien hauptsächlich eine Substitution und nicht eine Halogenwasserstoffabspaltung erleiden, liegt nicht in der Unfähigkeit des Alkalis, Halogenwasserstoff aus solchen Säuren abzutrennen, sondern darin, dass erstere viel leichter als letztere Reaction sich vollzieht. Erhitzt man den Ester einer solchen α-Bromsäure mit einer Substanz, wie Diäthylanilin, welches eine starke Affinität zu Bromwasserstoff besitzt, mit dem aber eine directe Addition unter Bildung eines quaternären Ammoniumderivats (vgl. Duvillier, Bull. 48, 3) nicht stattfindet, so

α-Brommethacrylsäureester ergaben analoge Resultate, indem der bei niedriger Temperatur dargestellte Körper etwa 9,8 % an Methacrylsäure gab, und ohne nennenswerthe Erhöhung des Siedepunkts stieg nach längerem Erhitzen die Ausbeute auf 10 %.[1])

Ich glaube daher bestimmt annehmen zu können, dass die Angaben von Marx über die Verwandlung von α- in β-Brombuttersäure auf einem Irrthum beruhen; ebenso die Angabe, dass der reine bei niedriger Temperatur dargestellte Ester nur α-Aethoxybuttersäure und keine Crotonsäure mit alkoholischem Kali liefert.

Da Halogen relativ viel negativer, als Wasserstoff positiv ist, so muss der Theorie nach die Einführung von Methyl in Acrylsäure die Leichtigkeit der Bildung von α-Fettsäuren durch Addition von Halogenwasserstoff begünstigen, und offenbar ist diese Bevorzugung grösser bei Methacrylsäure als bei Crotonsäure. Nach Regel IV musste daher mehr ungesättigte Säure aus α-Bromiso- als aus α-Brombuttersäure, und noch weniger aus α-Brompropionsäure entstehen: ein Verhältniss, das obigen Resultaten entspricht. In noch grösserem Maasse muss die Beziehung zwischen Substitution und Abspaltung bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Bromisovaleriansäure zu Gunsten letzterer Processe ausfallen, und ein solches Verhältniss zeigt die Untersuchung von Duvillier.[2])

Anorganische nichtmetallische Atome und Säureradicale wirken organischen negativen Radicalen analog, und, indem sie den mit dem gleichen Kohlenstoff verbundenen Wasserstoff

---

geht die Bildung des entsprechenden ungesättigten Säureesters vor sich (Weinig, Ann. Chem. 280, 252), trotzdem, dass die Base lange nicht so grosse Verwandtschaft zu Bromwasserstoff wie Alkali besitzt. Die Erklärung von Volhard (das. S. 258, Fussnotiz), dass Dimethylanilin die gleiche abspaltende Reaction nicht zeigt, weil es nicht krystallisirbare Salze liefert, ist unverständlich und nicht stichhaltig (Scholl u. Escales, Ber. 30, 3134). Der Grund dieser Erscheinung ist wohl in der grösseren Affinität von Diäthylanilin für Halogenwasserstoff zu suchen.

[1]) Nach Fittig und Engelhorn (Ann. Chem. 200, 68) entstehen nicht weniger als 38 % an Methacrylsäure bei der Zersetzung von Bromisobuttersäure mit Barythydrat. Ich kann den Grund der Differenz nicht erklären, gedenke aber meine Versuche zu wiederholen.

[2]) Ann. Chim. [5] 19, 428.

lockern, bedingen sie dadurch den Verlauf der Abspaltung, und da Ungesättigtsein des Kohlenstoffs die gleiche Wirkung übt auf Wasserstoff (Regel II), selbstverständlich hauptsächlich auf solchen, welcher mit dem ungesättigten Atom direct verbunden ist, so bestimmt dieser Zustand ebenfalls mehr oder weniger vollständig die Richtung des Zerfalls.

Die Zersetzung des Propylenbromids ist oben schon besprochen worden, es sei hier noch auf den Grund des völligen Zerfalls von $\alpha\beta$-Dibrompropion- in α-Bromacrylsäure hingewiesen, während ersteres Derivat ein Gemisch liefert. Es rührt dies erstens daher, dass Carboxyl relativ viel negativer als Methyl positiv ist; und zweitens, dass der β-Wasserstoff der Säure in die fünfte Stelle gegen Sauerstoff kommt, während im Propylenbromid der Wasserstoff der primären Brommethylgruppe in die gleiche Lage gegen Wasserstoff tritt; im ersteren Fall erfolgt daher eine Erhöhung der Negativität dieses Wasserstoffs, welche der Bromwasserstoffabspaltung in dieser Richtung entgegenwirkt, im letzteren Falle eine Erhöhung der Positivität des Wasserstoffs, wodurch die entsprechende Zerlegung begünstigt wird. Mit dem Uebergang von $\alpha\beta$-Dibrompropion- zu $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure wächst offenbar die Positivität und die Leichtigkeit der Abspaltung von β-Wasserstoff, und dementsprechend entsteht neben viel α- auch etwas (10 %) β-Bromcrotonsäure bei der Behandlung letzterer Säure mit Kali.[1])

Obwohl man nun den Zusammenhang des Abspaltungsverlaufs mit der Constitution einer organischen Verbindung sicher verfolgen kann, so sind doch einige Ausnahmen zu nennen, die aber meistens daher rühren, dass der Verlauf der Zersetzung nicht genügend bekannt ist. Als Beispiel mag die Zersetzung des Propylenglycols dienen, eine Reaction, bei der man ein Gemisch von Aceton und Propylaldehyd der Theorie nach erwarten sollte, ersteren Körper aber im grösseren Verhältniss. Mit Zinkchlorid oder Schwefelsäure[2]) soll aber Propylaldehyd allein entstehen, während beim Erhitzen mit Wasser auf hohe Temperatur nach Linnemann[3]) keine

[1]) Erlenmeyer u. Müller, Ber. 15, 49.

[2]) Wurtz, Ann. Chim. [3] 55, 450; Flawitzky, Ber. 11, 1256 und 1940.

[3]) Ann. Chem. 192, 68.

Zersetzung stattfindet, ohne dass man eine Spur Salzsäure zusetzte, in welchem Fall Propylaldehyd sich bildet; nach Eltekoff[1]) entsteht durch Erhitzen mit Wasser allein ein Gemisch von Keton und Aldehyd. Die Wiederholung dieser Versuche, unter Benutzung der Phenylhydrazintrennungsmethode für Ketone und Aldehyde[2]), die eine Schätzung der relativen Mengen derselben gestattet, führte zu folgenden Resultaten. Mit reinem Wasser auf 200°—220° erhitzt, entstehen nur Spuren von Aldehyd und Aceton; bei Gegenwart einer Spur Salzsäure ist die Zersetzung wesentlich vermehrt, wie Linnemann[3]) schon hervorgehoben hat, indessen erhält man nicht mehr, als 25 % der Theorie, indem viel Oel als Nebenprodukt entsteht, und das Produkt enthält Aldehyd und Keton in nahezu gleichem Verhältnisse. Durch Kochen mit 50procent. Schwefelsäure entstehen etwa 20 % eines Gemisches von Aldehyd und Aceton, in dem der Aldehyd vorwiegt und beim Erhitzen mit Zinkchlorid der Procentgehalt an Aldehyd und Keton von etwa 10 % bis zu 15 % variirte, wobei etwa zwei Mal so viel Aldehyd als Aceton entsteht. Bei allen Versuchen bildet sich ein in Wasser unlösliches Oel. Aus diesen Resultaten ergiebt sich zur Genüge, dass der Zerfall des Propylenglycols nicht hinreichend glatt ist, um irgend einen Schluss auf die wirklich entstehenden relativen Mengen von Aldehyd und Keton zu ziehen; denn diese Versuche zeigen, dass die gebildeten Produkte eine weitere Zersetzung erleiden, wodurch das Verhältniss von Aldehyd und Keton sich umkehren kann.

(Schluss folgt.)

[1]) Ber. 11, 989.
[2]) Michael, dies. Journ. [2] 45, 588.
[3]) Ann. Chem. 192, 63.

Erwiderung auf die Abhandlung des Hrn. Marchlewski „Zur Kenntniss des Chlorophylls“;

von

G. Bode.

Nicht der sachliche Inhalt des Angriffs, den Herr Marchlewski[1]) meinen Arbeiten über das Chlorophyll zu Theil werden liess, sondern die Art des Angriffs zwingt mich von Neuem zu einer Erwiderung.

Herr Marchlewski schreibt: „Ich darf die einleitenden Bemerkungen des Herrn Bode, welche sich auf die Zusammensetzung von rohen Pflanzenextracten, event. ihre Complicirtheit, von der augenscheinlich vor Bode Niemand etwas gewusst hat, ohne der Beschuldigung wichtigen Argumenten eines Gegners ausweichen zu wollen — umgehen.“

Aus dieser Bemerkung und der öfter gebrauchten Bezeichnung „reines“ bezw. „unverändertes Chlorophyll“ muss ich schliessen, dass Herr Marchlewski von dem Glauben befangen ist, dass in einem alkoholischen Pflanzenextract nur ein reines Chlorophyll enthalten ist. Gesetzt den Fall, es sei in den Vacuolen und im Protoplasma der Pflanzenzelle kein in Alkohol löslicher Körper vorhanden — vom Gegentheil überzeugt uns sogar schon ein Blick in jedes Handbuch der Physiologie —, so müssen wir uns doch vergegenwärtigen, dass bei Einwirkung schwacher Säuren aus einer concentrirten alkoholischen Lösung ein Produkt ausfällt, das nur zum kleinsten Theil aus dem grünen Farbstoff besteht, zum weit grösseren aber aus den Componenten eines Lecithines. Bis heute ist es noch nicht gelungen, durch irgend welche Reinigungsverfahren, ohne Zerlegung des Lecithincomplexes in seine Componenten, den Farbstoff isolirt zu erhalten. Die constante Zusammensetzung des Chlorophyllans aber sagt uns, dass der Farbstoff nur einen integrirenden Bestandtheil des Lecithines ausmacht. Dass Herr Marchlewski diese fest-

[1]) Dies. Journ. [2] 59, 22.

stehende Thatsache vergisst oder leugnet, führt zu einer steten Befangenheit und immer neuen Irrthümern. Es kann natürlich nicht einerlei sein, ob ein Reagens, Säure oder Alkali, auf den Farbstoff selbst, oder auf ein Lecithin, an das der Farbstoff gebunden ist, einwirkt. Im ersteren Falle müssen wir Zersetzungsprodukte oder salzartige Verbindungen des Farbstoffs erhalten, im zweiten muss vor allem das Lecithin in seine Componenten zerlegt werden, ehe eine Einwirkung auf den Farbstoff selbst erfolgen kann.

Es muss hier entschieden festgestellt werden, dass Herr Marchlewski die spectroskopischen Eigenschaften eines alkoholischen Pflanzenextractes als Norm hinstellt. Jede Abweichung in dieser doch rein physikalischen Beziehung wird zum Abbauprodukt mit schönem Namen. Ferner müssen wir uns vergegenwärtigen, dass ein alkoholischer Pflanzenextract aus einer Reihe von Bestandtheilen besteht und dass ein Spectrum dieses Extractes wieder nur ein Ausdruck für die Summe dieser Produkte giebt, uns aber niemals sagt, der reine Farbstoff hat dieses Spectrum, weil ein alkoholischer Auszug ein solches hat. Auf diesem Wege kommen wir zu Derivaten, wie das von Herrn Marchlewski als „ein sehr gut charakterisirtes Chlorophyllderivat" bezeichnete Phylloxanthin, dessen Existenzberechtigung ich schon früher bestritten habe und dessen Streichung auf Grund neuer Versuche auf das Entschiedenste gefordert werden muss. Ich werde darüber weiter unten berichten.

Nach einem kleinen persönlichen Ausfall fährt dann Herr Marchlewski weiter fort: „.. und (Bode) glaubte, im Chlorophyllan einen Körper gefunden zu haben, dessen chemische und physikalische Eigenschaften die Garantie der Einheitlichkeit lieferten." Gewiss, aber nicht ein reines Chlorophyll, sondern ein Lecithin, an das das Chlorophyll angelagert ist.

Ich war bei meinen Arbeiten bestrebt, so weit als irgend möglich jene Bestandtheile des Protoplasmas und Zellsaftes zu entfernen, und griff deshalb auf das Chlorophyllan' zurück, wobei ich mich eng an die Arbeiten von Hoppe-Seyler und Tschirch anschloss, wie ich bereits in meiner Dissertation, unter Beifügung zahlreicher Citate, betonte. Ich habe auch

heute noch nicht Lust oder gar Grund, mich mit fremden Federn zu schmücken, wie Herr Marchlewski die Leser gern glauben machen möchte.

Niemand kann leugnen, dass die aus einer alkoholischen Chlorophyllanlösung ausfallenden Krystalle sämmtlichen grünen Farbstoff enthalten, und gerade weil hier eine stets gleichmässig krystallisirende Substanz vorliegt, benutzte ich dieselben als Ausgangsmaterial. Herr Marchlewski erwartet von mir den Beweis, dass Chlorophyllan ein chemisches Individuum sei. Nun ich habe in meiner Dissertation klipp und klar gesagt, dass das Chlorophyllan ein stets gleichmässig krystallisirender Körper, von stets constanten physikalischen und chemischen Eigenschaften sei. Meine Angaben stimmen mit den dort citirten von Hoppe-Seyler, Gautier, Rogalski, Tschirch u. a. gut überein. In der Charakterisirung der chemischen Zusammensetzung dürfte ich wohl einen Schritt weiter gekommen sein, wenn ich auch hier in der Hauptsache auf den Arbeiten Hoppe-Seyler's fusse.

Auf Seite 26 meiner Arbeit habe ich die Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchungen tabellarisch zusammengestellt und führe dieselben hier noch einmal an, schon desshalb, weil meine Dissertation nur in der üblichen geringen Anzahl von Exemplaren gedruckt worden ist.

Das nach der auf Seite 11 angegebenen Methode hergestellte Chlorophyllan, das die auf Seite 12 aufgezählten Eigenschaften in, auch bei wiederholten Darstellungen, stets gleich bleibender Weise zeigte, wurde in Aether gelöst, ein Theil dieser Lösung wurde mit 20 procent. Schwefelsäure, ein anderer mit 5 procent. Kalilauge in der Kälte behandelt. Die Resultate sind folgende:

I. Zerlegung des Chlorophyllans durch Schwefelsäure.

Saurer Antheil:	Aetherischer Antheil:
Grüner Farbstoff,	Fettsäuren,
Phosphorsäure,	Phytosterin,
Magnesium,	Gelber Farbstoff.
Cholin.	

II. Zerlegung des Chlorophyllans durch Kalilauge.

Alkalischer Antheil:	Aetherischer Antheil:
Grüner Farbstoff,	Phytosterin,
Fettsäuren,	Gelber Farbstoff.
Glycerinphosphorsäure,	
Cholin,	
Magnesium.	

Phosphorsäure und Magnesium sind direct in der Chlorophyllanlösung nicht nachzuweisen, machen aber einen, selbst bei verschiedenen Autoren[1]) gut stimmenden procentischen Antheil des eingeäscherten Chlorophyllans aus. Sie sind demnach in organischer Bindung vorhanden. Ich vermuthete, dass das Magnesium an den grünen Farbstoff gebunden sei und zog deshalb das Etiolin in den Kreis meiner Betrachtung. Es gelang mir, ein mit dem Chlorophyllan conform krystallisirendes Produkt zu erhalten, das jedoch nicht olivgrün, sondern gelb gefärbt war.

Eine Zerlegung desselben mittelst Kalilauge ergab ein gleiches Resultat, wie ich es bei dem Chlorophyllan bekommen hatte, nur war der grüne Farbstoff in Spuren und ebenso das Magnesium in Spuren vorhanden. Daraus durfte ich den physiologisch wichtigen Schluss ziehen, dass in der Pflanze wohl im Dunkeln der Lecithincomplex gebildet wird, dass aber die Magnesium-Farbstoffverbindung erst durch Einwirkung des Lichtes unter Beihülfe vermuthlich des Zellsaftes oder des Protoplasmas entsteht.

Ein Grund zur Annahme, dass der grüne Farbstoff sich nicht an den Lecithincomplex anlagere, liegt nicht vor. Verfolgt man unter dem Mikroskop das Abschmelzen der Chlorophyllankrystalle in einem Lösungsmittel, so geschieht dies stets gleichmässig, ohne irgend welche Aenderung in der Farbe der Krystalle. Ich muss nach dieser kurzen Recapitulation, unter gleichzeitigem Hinweis auf die ausführlichere Mittheilung in meiner Dissertation, daran festhalten, dass das Chlorophyllan ein chemisches Individuum ist, ein Lecithincomplex, an den

[1]) Vergl. die Analysen von Gautier, Rogalski, Hoppe-Seyler und die meinen, a. a. O. S. 14).

der grüne Farbstoff in einer noch näher zu präcisirenden Weise angelagert ist.

Diese lecithinartigen Körper, ferner aber auch der Umstand, dass in einen alkoholischen Extract noch andere Bestandtheile des Pflanzenleibes eingehen, veranlassten mich zu dem Vorschlage, die Bezeichnung Chlorophyll für den hypothetischen grünen Farbstoff zu reserviren, im Gegensatz zu Hrn. Marchlewski, der in einem alkoholischen Extract das reine Chlorophyll sieht. Wäre dies der Fall, also der Farbstoff als solcher in freiem Zustande in einer alkoholischen Lösung vorhanden, so müsste er durch Einwirkung schwacher Säuren (Chlorophyllanbildung) an ein Lecithin gebunden werden, was natürlich widersinnig ist und wofür wohl kein weiterer Beweis erbracht zu werden braucht.

Weiter kommt dann Hr. Marchlewski auf die Chlorophyllbänder zu sprechen. Auf S. 27 heisst es: „Nun ein Wort bezüglich der Waffen, mit denen Hr. Bode kämpft.“ Ich hatte darauf hingewiesen, dass die Angaben über die Zahl der Bänder in der Marchlewski'schen Monographie inconsequent seien, was mir nun als Kleinigkeitskrämerei ausgelegt wird. Ich kann aber auch diese Eigenschaft heute noch nicht ablegen und muss zwei Stellen aus der letzten Erwiderung citiren. Auf S. 23 heisst es: „. . . Da unverändertes Chlorophyll“ — also ein alkoholischer Extract — „eben nur drei Bänder in der Region des Spectrums, in welche die 5 Chlorophyllanbänder (von B—F) zu liegen kommen, zeigt.“ Und 7 Zeilen weiter unten heisst es: „Stellt man sich aber Chlorophyllösungen aus möglichst säurefreiem Material dar und unterwirft dieselben der Kraus'schen Reinigungsmethode, so beobachtet man, dass im weniger brechbaren Theile des Spectrums (zwischen B und F) nur vier Bänder wahrzunehmen sind, wobei . . .“ Darüber, dass die Kraus'sche Benzinreinigungsmethode nicht zur absoluten Entfernung des gelben Farbstoffs führt, habe ich kürzlich berichtet[1]) und verweise hiermit nur auf diese Abhandlung.

In der That lege ich gar keinen Werth darauf, dass der Druckfehlerteufel Hrn. Marchlewski hin und wieder einen

[1]) Botan. Centralbl. 77, 1899.

kleinen Streich bei der Anführung der Zahl der Chlorophyllbänder spielt. Ich habe in meiner Dissertation darauf aufmerksam gemacht, dass das Spectrum durch jeden, auch den geringsten, chemischen Eingriff, oft nur durch Aenderung der Concentration des Lösungsmittels oder durch nicht chemisch einwirkende Zusätze in gewissem Grade verändert wird, so dass es überaus gewagt erscheinen muss, wenn man aus Verschiebungen im Spectrum ein neues Derivat construiren will. Zur Erhärtung habe ich später die Versuche von Ostwald citirt, aus denen hervorgeht, dass die Spectren der verschiedenen Permanganate, die Eosin-, Fluorescein- und Violursäuresalze etc. etc. in ihren Verbindungen mit verschiedenen Basen ein verschiedenes Spectrum zeigen. Befinden sich aber die Moleküle in dissociirtem Zustande, so wird diese Verschiedenheit wieder aufgehoben, zum Beweis, dass nur der elektronegative Bestandtheil, das Farbstoff-Ion, die Absorption bedingt. Demgemäss dürften auch die verschiedenen Verbindungen des Chlorophylls mit einem Lecithin, eine Säure oder Alkali ein verschiedenes Spectrum zeigen, ohne dass von einem Abbau des Farbstoff-Ions die Rede zu sein braucht. In wie weit gehendem Maasse auch das Lösungsmittel das Spectrum beeinflussen kann, das zeigt eine erst in diesem Jahre erschienene Arbeit von Deussen, deren für uns wichtigste Ergebnisse ich folgen lasse.

E. Deussen[1]) fand, dass das Lösungsmittel von äusserst weitgehendem Einfluss auf das Absorptionsspectrum ist, so dass die Identität der Bänder in beispielsweise alkoholischer und wässriger Lösung oft nur durch Zwischenstufen verschiedenprocentiger Gemische der Lösungsmittel festgestellt werden konnte. Zur Erläuterung der Thatsache, dass bei dem gleichen Körper durch Aenderung des Lösungsmittels 2 Bänder zu einem verschmelzen, sei aus Deussen's Arbeit ein Fall citirt. Der Autor fand für Uranylnitrat in $^1/_2$ bezw. $^1/_5$ äquimolekularer wässriger Lösung 10 Bänder, ebenso viele in gleicher Lösung, die aber 50 %, 80 % und 90 % Glycerin enthielt. In 100 % Glycerin verschmolzen die Bänder 3 und 4 zu einem Bande, während auch hier die Verschiebungen derartig waren, dass

[1]) Ann. Chem. 66, Heft 5, S. 1128—1148.

nur durch die 50 procent., 80 procent. und 90 procent. Zwischenstufen die Identität der Bänder in wässriger und Glycerinlösung constatirt werden konnte. Tabelle 5 giebt für einen umgekehrten Fall ein Beispiel. $^1/_4$ äquimolekulare Lösung von Uranylchlorid in Wasser, 50 procent., 70 procent. und 100 procent. Alkohol, 50 procent. und 90 procent. Glycerin zeigt wieder, ganz abgesehen von der weitgehenden Verschiebung, 10 Bänder, in 100 procent. Glycerin aber 11 Bänder.

Ueber den damals gemachten Einwurf schweigt sich Hr. Marchlewski aus. Müsste er doch auch zugeben, dass damit die einzigsten Beweise für die Berechtigung der Derivate hinfällig würden. Doch darf ich hoffen, dass er jetzt eine Erklärung darüber abgiebt.

Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus die Auseinandersetzungen auf S. 28 und S. 29 der Erwiderung, so muss man sich thatsächlich über den Mangel an Beweisen wundern, denn Aussprüche wie: „Das Spectroskop wird dann keinen Zweifel herrschen lassen, dass wir ganz verschiedene Substanzen vor uns haben", beweisen nach oben Gesagtem nichts. Hat doch das Spectroskop Hrn. Marchlewski nicht gehindert, das Phylloxanthin als einen sehr gut charakterisirten Körper hinzustellen, trotzdem es in allen Stücken mit dem Chlorophyllan identisch ist, wie wir noch sehen werden.

Ich greife aus dem dort Gesagten (S. 28) noch den ersten Punkt heraus. Hr. Marchlewski schreibt: „Weiterhin verlangt Hr. Bode von mir, thatsächliche Beweise dafür zu erbringen, dass seine Ansichten über die Verbindungen des Chlorophylls mit Säuren und Alkalien falsch sind, und ich unterlasse nicht, nochmals zu betonen, dass Hr. Bode bedauernswerther Weise es nicht unternommen hat, den Inhalt der früher citirten populären Schrift, die den Beweis längst enthält, sich anzueignen." (Ich hoffe, dass die Leser nun allmählich von meiner geistigen Beschränktheit überzeugt sind.) „Ich habe dort die Schunk'schen und meine Untersuchungen beschrieben und darauf hingewiesen, dass Chlorophyll" (wieder der alkoholische Pflanzenauszug) „und Alkachlorophyll total verschiedene Substanzen sind. Beide Substanzen wurden der Wirkung des gleichen Reagens unterworfen, wobei total verschiedene Körper erhalten wurden. Chlorophyll gab unter

dem Einfluss von Salzsäure Phylloxanthin und Phyllocyanin, während Alkachlorophyll unter denselben Bedingungen einen Aether des Phyllotaonins gab." Unter Chlorophyll ist ein alkoholischer Auszug zu verstehen, in dem der Farbstoff an ein Lecithin gebunden ist, unter Alkachlorophyll ein Kaliumsalz des Farbstoffs. Lassen wir auf ersteres Salzsäure einwirken, so tritt eine Verfärbung ein, bei der nöthigen Concentration des Auszuges auch eine Fällung, bestehend aus Chlorophyllan, also einem Körper, der neben dem Farbstoff noch ein Lecithin enthält. Lassen wir Salzsäure längere Zeit auf dieses Lecithin einwirken, so wird ein Theil desselben zerlegt und der frei gewordene Farbstoff wird von der „concentrirten" Salzsäure aufgenommen. Natürlich ist es nicht dasselbe, wenn Salzsäure auf den Lecithincomplex einwirkt oder auf ein Kaliumsalz des Farbstoffs, und darin hat Hr. Marchlewski Recht. Die resultirenden Lösungen — denn nur um solche handelt es sich — zeigen ein ganz verschiedenes physikalisches Verhalten und ihre Spectren sind, wie nach den Untersuchungen von Ostwald nicht anders zu erwarten, etwas verschieden. Aber daran denkt Herr Marchlewski nicht, dass das Lecithin doch auch einen gewissen Einfluss auf die physikalischen und optischen Eigenschaften einer Lösung haben kann und in der That hat. Dasselbe gilt natürlich auch für den weiter unten angeführten Scheinbeweis, wo statt Salzsäure tropfenweise Essigsäure zugesetzt wird. Wieder soll uns der Spectralapparat die gewünschte Antwort geben.

Um endlich endgültig das Phylloxanthin aus der Welt zu schaffen, habe ich mir diesen Stoff noch einmal genau nach der Vorschrift, die in dem populären Werke Marchlewski's gegeben ist, hergestellt. Was ich in der Erwiderung auf den ersten Angriff Marchlewski's annahm, ist dadurch zur vollen Thatsache geworden.

Ich sagte auf S. 491 meiner Erwiderung: „Doch mögen auch noch die Eigenschaften des fraglichen Phylloxanthins etwas näher beleuchtet sein und zwar durch Gegenüberstellen mit dem Chlorophyllan." Nachdem ich dann im Folgenden die Eigenschaften der beiden Körper, die sich in allen Stücken gleichen, aufgezählt hatte, fragte ich zum Schluss:

„Wo bleibt da die Verschiedenheit, die das Phylloxanthin zum Abbauproduct stempelt?“ Darauf erwidert Hr. Marchlewski auf S. 27: „Ich hoffe, durch diese Auseinandersetzungen den unparteiischen Leser von der totalen Verschiedenheit des Phyllocyanins und Phylloxanthins überzeugt zu haben; auch bin ich bereit, Jedem, der sich der Mühe unterziehen will, die Streitfrage selbst zu entscheiden, ätherische Lösungen beider Substanzen in zugeschmolzenen Röhren zur Verfügung zu stellen.“

Ich frage nach dem Unterschiede zwischen Chlorophyllan und Phylloxanthin und erhalte zur Antwort: Phyllocyanin und Phylloxanthin sind verschieden. Das ist eine directe Verschiebung meiner Angaben, und diese Art der wissenschaftlichen Polemik kann gar nicht tief genug gehängt werden, um so mehr, da dem in diesem Gebiete nicht Bewanderten Lösungen zur Verfügung gestellt werden, um die es sich gar nicht gehandelt hat.

Chlorophyllan und Phylloxanthin sind identisch. Nie aber habe ich behauptet, dass Phyllocyanin und Phylloxanthin in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen, da ich letzterem schon in meiner Dissertation die Daseinsberechtigung absprach. Im Phylloxanthin ist, wie im Chlorophyllan, der Farbstoff an ein Lecithin gebunden, im Phyllocyanin ist das Lecithin zerlegt und wir haben eine Bindung des Farbstoffs an die Säure. Hr. Marchlewski weiss recht wohl, dass in ein zugeschmolzenes Glasröhrchen gerade so viel ätherische Lösung geht, um es einmal vor das Spectroskop halten zu können, dass aber damit nie die Streitfrage aus der Welt geschafft werden kann.

Meine Untersuchung über das Phylloxanthin befindet sich bereits im Druck und dürfte in einer der nächsten Nummern des „Botanischen Centralblatts“ erscheinen. Ich verweise auf die dort gegebene ausführliche Beschreibung der Versuche und wiederhole hier nur in kurzen Zügen die Resultate.

Ich hatte, wie gesagt, schon früher behauptet, dass das sogenannte Phylloxanthin mit dem Chlorophyllan identisch, bezw. ein schlecht gereinigtes Chlorophyllan sei. Als mir dies von Herrn Marcklewski immer wieder bestritten wurde,

suchte ich dadurch eine Entscheidung herbeizuführen, dass ich ein nach Marchlewski's Vorschrift hergestelltes Phylloxanthin auf das Vorhandensein der Bestandtheile des Chlorophyllans, also der Componenten des Lecithins untersuchte.

Ich hatte übereinstimmend mit früheren Angaben anderer Forscher im krystallisirten Chlorophyllan nachgewiesen: Phosphorsäure (als Glycerinphosphorsäure), Magnesium, den grünen Farbstoff, Cholin, Fettsäuren, und als muthmaassliche Verunreinigungen Carotin und Cholesterin. Ich äscherte also einen Theil des vorschriftsmässig hergestellten Phylloxanthins ein. Die Asche enthielt Phosphorsäure und Magnesium, ausserdem aber noch wenig Calcium und einen in Folge des nur spurenweisen Vorhandenseins nicht identificirbaren Niederschlag, vermuthlich aus Thonerde oder Kieselsäure bestehend. Demgemäss war also hier die Reinigung noch nicht so weit geführt, wie es beim Chlorophyllan gelungen war, wo nur Phosphorsäure und Magnesium zu erkennen waren. Ein weiterer Theil des erhaltenen Productes wurde mit rauchender Salzsäure unter häufigem Schütteln mehrere Tage lang stehen gelassen, die intensiv blaue fast schwarze Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und in diesem schwach gelben ätherischen Antheil die Fettsäuren nachgewiesen. Im sauren Antheil waren neben der schon in der Asche erkannten Phosphorsäure und dem Magnesium Cholin und der Farbstoff vorhanden.

Wenn etwas im Stande war, den letzten Schein für die Existenzberechtigung des Phylloxanthins zu nehmen, so war es diese mit aller Sorgfalt durchgeführte Analyse. Die Bestandtheile des Lecithins stimmen überein, die Eigenschaften sind die des Chlorophyllans, es bleiben nur die nach Herrn Marchlewski verschiedenen Spektren. Doch über diese lässt sich mit Herrn Marchlewski nicht rechten, hier hat er seine eigenen Ansichten, seine eigene Welt. Ich kann also nur auf die Antwort warten, welche mir auf die Frage wird: Welcher Unterschied ist zwischen Phylloxanthin und Chlorophyllan? Ich finde keinen.

Sehen wir uns einmal die Tabelle in der populären Monographie (S. 4) an, so finden wir an der Spitze: Chlorophyll. Darunter versteht Herr Marchlewski den reinen Farbstoff.

In Wirklichkeit haben wir einen alkoholischen Pflanzenauszug vor uns, der neben den Bestandtheilen des Zellsaftes und Protoplasmas den Farbstoff, gebunden an ein Lecithin, enthält. Als erstes Derivat finden wir: Chlorophyllan, einen Körper, dem neuerdings die Existenzberechtigung abgesprochen wird, der aber Dank seiner constanten Zusammensetzung recht wohl das Interesse der Chlorophyllforscher verdient. Wir kennen seine allerdings complicirte Zusammensetzung und sollten stets eingedenk bleiben, von welcher Wichtigkeit gerade diese vom Gesichtspunkte des Physiologen ist. Als zweites Derivat reiht sich das Phylloxanthin an, das wohl durch meine Ausführungen endgültig abgethan sein dürfte. Bis hierher reichen die Componenten des Lecithins mit dem Farbstoff, von einem Abbau des letzteren kann überhaupt nicht die Rede sein. Wenn in einer frischen Chlorophyllösung die physikalischen Eigenschaften andere sind als in einer Chlorophyllanlösung, so glaube ich den Grund in einer Aenderung der salzartigen Bindung suchen zu müssen. Denn nur in dieser zeigt der Farbstoff seine intensiv grüne Farbe; versuchen wir denselben in Freiheit zu setzen, so tritt Verfärbung in Braun ein.

Die beiden weiteren Derivate sind durch Einwirkung von Kalilauge bezüglich concentrirter Salzsäure der Lecithinbestandtheile beraubt. Dass dabei ein Abbau des Farbstoffmolekül statthaben kann, wäre wohl möglich, doch fehlt hierfür jeglicher Beweis. Das verschiedene Aussehen der Chlorophyllösung und des Alkachlorophylls bez. Phyllocyanins ist verständlich und durch die gänzlich verschiedene Zusammensetzung erklärbar. Selbst die so gern herangezogenen Absorptionsspectren beweisen nichts. Wer mit ungetrübtem Blicke die Zusammenstellung der verschiedenen Spectren, wie sie von verschiedenen Autoren beobachtet wurden, am Schlusse meiner Dissertation betrachtet, der dürfte wohl finden, dass, zumal bei Berücksichtigung der Arbeiten Ostwald's und Deussen's, ein Grund zur Annahme eines Abbaues nicht vorliegt. Hingegen lassen sich durch Annahme salzartiger Verbindungen mit Alkali bezüglich Säure alle jene Eigenschaften erklären, die dem Alkachlorophyll und dem Phyllocyanin zukommen, Doppelsalze etc. So dürfte denn der ganze Bau der Chlorophyllderivate, schon durch das Ausscheiden des einen Phyllo-

xanthin, in sich zusammenfallen, und es bleibt der weiteren Forschung überlassen, ob sie meine Ansicht acceptiren will. Unentwegt werde ich, trotz der merkwürdigen Kritik und Art der Polemik Marchlewski's, bestrebt sein, weitere Beweise für die Richtigkeit meiner Anschauung zu finden.

Innsbruck, Juli 1899, Botanisches Institut.

Zur Kennzeichnung der Flamme;

von

Nic. Teclu.

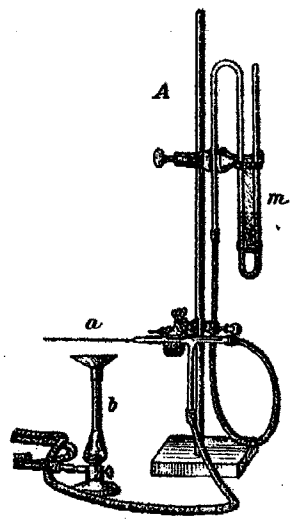
I.

Bekanntlich ist bei der gewöhnlichen Flammenbildung, die durch Entzünden eines in die Luft strömenden brennbaren Gases zu Stande kommt, die Flammenform an eine Reihe verschiedener Bedingungen geknüpft. Nicht nur der äussere Druck und die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase, sondern auch der Querschnitt der Ausflussöffnung und der Druck des Gases, sowie die Verbrennungsgeschwindigkeit und die Verbrennungstemperatur der Flammen sind für die Flammenform maassgebend. Bei denselben Brennstoffen und gleichen Druckverhältnissen ist die Beschaffenheit der Ausflussöffnung entscheidend, während bei gleichbleibendem Querschnitt endlich der Druck des ausströmenden Gases allein die Form der Flamme beeinflusst. — Lässt man demnach beispielsweise aus einer Platinröhre[1]) *a* (s. Fig. *A* S. 397), deren Querschnitt 1 bis 2 Mm. und deren Länge etwa 12 Cm. beträgt, Leuchtgas in die Luft strömen und entzündet dasselbe, dann wird, den angeführten Bedingungen entsprechend, die Flamme eine bestimmte Form annehmen. Dieselbe zeigt eine sehr bemerkenswerthe Formveränderung, wenn das Platinrohr auf einer möglichst langen Strecke erhitzt wird, etwa mit einer blauleuchtenden Flachflamme eines entsprechenden Brenners (*b*).

[1]) Die Röhre wurde durch Umwickeln eines dünnen Platinblechs um eine Stricknadel hergestellt.

Sie contrahirt sich in diesem Falle auffallend, namentlich in ihrer Längenausdehnung; es tritt eine Verkürzung derselben um etwa 70 % auf.[1]) Man kann bei diesem Versuche, wenn mit der Platinröhre ein Manometer (*m*) in Verbindung gebracht wird, gleichzeitig die Druckverhältnisse messen, und es zeigt sich hierbei, dass der Druck[2]) sich kaum merklich verändert, ob bei diesem Versuche das Platinrohr zur Gluth gebracht wird, oder ob man die gewöhnliche Temperatur beibehält.

Unter sonst gleichen Umständen, nur mit dem Unterschiede, dass das Leuchtgas nicht unmittelbar aus der Gasleitung, sondern aus einem Laboratoriums-Gasometer entnommen wird, zeigt die Flamme keine bemerkenswerthe Verkleinerung, sie wird nur namentlich gestreckter. Das Manometer weist aber gleichzeitig einen Druck auf, der beinahe das Dreifache[3]) des früher beobachteten beträgt.[4]) Dieser Unterschied in der Flammenform und in der Druckdifferenz bei den zwei erwähnten Versuchen kann, da sonst die gleichen Versuchsbedingungen bestanden, nur der Grössenverschiedenheit der Leuchtgasbehälter, aus denen das Leuchtgas der Flamme zugeführt wurde, zugeschrieben werden.



Durch das Erhitzen erlangt das in der Platinröhre befindliche Gas eine erhöhte Spannkraft, indem es sich, mit Rücksicht auf die Temperatur der erhitzenden Flamme, etwa um das Vierfache seines Volumens ausdehnt. Der hierdurch auf das benachbarte, nicht erhitzte Gas ausgeübte Druck

[1]) Die Flamme wird gleichzeitig heller, und in der Platinröhre scheidet sich Kohle ab.

[2]) Der Druck entsprach 40 Mm. (Alkohol).

[3]) Es wurden 110 Mm. Druck beobachtet.

[4]) Bei dem analogen Versuche mit Acetylen-Gas verstopft sich die Platinröhre durch ausgeschiedene Kohle sehr bald und schmilzt ab.

pflanzt sich, mit einer Geschwindigkeit von etwa 1000 M. in der Secunde, auch in der Leitung und in dem Gasbehälter fort, wo sich derselbe vermittelst Reflexion der Gastheilchen endlich im Manometer, durch grössere oder kleinere Druckdifferenzen, geltend macht, oder er erleidet auf dem langen Wege innerhalb besonders grosser Gasbehälter eine derartig weitgehende Abschwächung, dass seine Wirkung im Manometer kaum mehr beobachtet werden kann. Das Leuchtgas, aus dem verhältnissmässig sehr kleinen Laboratoriums-Gasometer, wird aus diesem Grunde eine bedeutende Reflexion der Gastheilchen, einen erheblichen Druck im Manometer und keine auffallende Flammen-Contraction zeigen, während die Reflexion der Gastheilchen des Leuchtgases aus dem verhältnissmässig sehr grossen Fabriksgasometer den Manometerstand kaum beeinflussen wird. Im letzteren Falle sollte daher die Form der Flamme keine merkliche Veränderung erfahren; allein die Gluth der Platinröhre steigert auch die absolute Temperatur der Verbrennung, wodurch zunächst die Verbrennungstemperatur der Flamme und in Folge deren die Verbrennungsgeschwindigkeit derselben erhöht wird. Aus diesem Grunde wird die Flamme rascher abbrennen, wodurch der Umfang des Flammenkörpers eine, diesem Vorgange entsprechende Verkleinerung erleidet. Die Contraction der Flamme wird unter solchen Umständen stets auftreten [1]) und bei grösseren Flammen leichter zu beobachten sein, wie bei kleineren; sie nimmt im Allgemeinen zu mit der Grösse des Raumes, aus welchem der Flamme das Gas zuströmt.

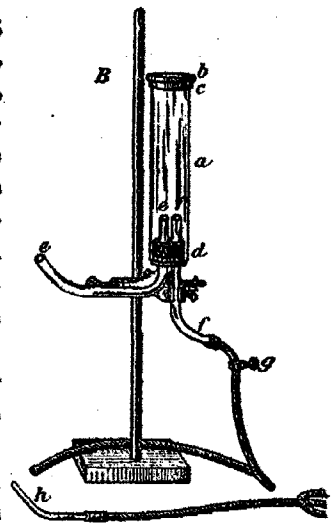
Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im August 1899.

---

[1]) Ausgenommen, wenn das Leuchtgas seine Brennbarkeit an der Luft verliert, dadurch, dass es einem gesteigerten Drucke ausgesetzt wird, wobei seine Ausflussgeschwindigkeit grösser wird, als seine Verbrennungsgeschwindigkeit.

II.

Zur Ausführung des Versuches, die gewöhnliche Flamme des Leuchtgases umzuwenden, bediene ich mich eines Apparates[1]) (*B*), dessen Einrichtung folgende Beschaffenheit hat: Es ist *a* ein Glas-Cylinder von 220 Mm. Länge und 45 Mm. Weite; *b* ist eine mattgeschliffene Glasscheibe von 63 Mm. Durchmesser und 5 Mm. Dicke; *c* ist ein Meerschaumreif, dessen äusserer Durchmesser 53 Mm. und dessen Dicke 10 Mm. beträgt; *d* ist ein 25 Mm. hoher Korkpfropf, aus dessen Bohrungen zwei vertical, nebeneinander angeordnete, gleichweite Glasröhren *e* und *f* von je 36 Mm. Höhe und 11 Mm. Weite herausragen. Der Abstand derselben von einander beträgt 1 Mm. und jener ihrer kleinsten Entfernung von der Innenwandung des Glascylinders je 5 Mm. Die Glasröhre *f* hat in ihrer Fortsetzung ausserhalb des Glascylinders eine Länge von 150 Mm. Sie ist seitlich gebogen und steht an ihrem äusseren Ende vermittelst eines Kautschukschlauches, der mit dem Quetschhahn *g* versehen ist, mit der Gasleitung in Verbindung. Die Länge der Glasröhre *e* endlich, welche an beiden Enden gebogen ist, beträgt ausserhalb des Glascylinders 200 Mm.



Die Handhabung des Apparates erfolgt in der Weise, dass man zunächst bei vollständig geöffnetem Quetschhahn durch die Glasröhre *f* Leuchtgas in den Apparat einströmen

[1]) Ueber Vorrichtungen dieser Art siehe: Heumann, Anleitung zum Experimentiren, S. 103—106, und Arendt: Technik der Experimental-Chemie, S. 311—314.

lässt. Da die Glasscheibe *b* den Glascylinder bedeckt, wird das Leuchtgas zunächst die Luft aus dem letzteren verdrängen, denselben allmählich füllen und schliesslich aus der äusseren Mündung der Glasröhre *e* in die Luft entweichen. Durch Entzünden des an dieser Stelle ausströmenden Gases, erhält man die gewöhnliche, gelbleuchtende Flamme, welche die Verbrennung des Leuchtgases in der Luft veranschaulicht.[1]) Entfernt man die Glasscheibe, dann wird das Leuchtgas nicht mehr durch die äussere Rohrmündung *e*, sondern direct aus der nun offenen Mündung des Glascylinders entweichen. Hierdurch entsteht an der inneren Mündung der Röhre *e* eine saugende Wirkung, in Folge deren die gelbleuchtende Flamme von der äusseren Mündung der Röhre *e* durch den Druck der umgebenden Luft in die Röhre *e* gedrängt und in dieser solange weiter geschoben wird, bis sie endlich auf der inneren Mündung der Röhre *e* als blauleuchtende Flamme wieder erscheint. Da in diesem Falle, mit Ausnahme jenes Raumes, welcher von der Flamme eingenommen wird, der ganze Cylinder mit Leuchtgas angefüllt ist und durch das Rohrende *e* nur Luft in den Apparat eindringen kann, so verbrennt in dieser blauleuchtenden Flamme die Luft im Leuchtgase, und es erscheint demnach die früher ausserhalb des Cylinders beobachtete, gelbleuchtende Flamme im Inneren des Cylinders umgewendet.[2]) Schiebt man die Glasscheibe allmählich über den Meerschaumreif, um die Oeffnung des Glascylinders zu

[1]) D. h. die Verbrennung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der Luft.

[2]) In beiden Fällen ist für die Flamme die Glutherscheinung kennzeichnend, welche durch die stattfindende Verbrennung an der Berührungsgrenze beider Gase sichtbar wird, während das Umwenden der Flamme das örtliche Vertauschen der mit einander brennbaren Stoffe veranschaulicht. Bemerkenswerth ist hierbei, dass die Flamme der Luft im Leuchtgase nicht gelblich, sondern bläulich gefärbt ist, welcher Umstand darin seinen Grund hat, dass hier, wo die Atmosphäre der Flamme von Leuchtgas gebildet wird, das Leuchtgas nächst der Verbrennungszone nicht jene erhöhte Temperatur erlangen kann, welche erforderlich ist, damit sich aus demselben Kohlenstoff abscheide. Dies geschieht aber, wenn sich die Flamme in einer Atmosphäre von Luft befindet, denn es ist dann die verhältnissmässig kleine, von der Luft eingeschlossene Menge des Leuchtgases fast allseitig von der Flammengluth eingeschlossen

verschliessen, so erhält man an der äusseren Mündung des Glasrohres *e* wieder die gelbleuchtende Flamme. Wenn man ferner das in den Apparat strömende Leuchtgas durch den Quetschhahn so weit absperrt, dass die auf der äusseren Rohrmündung *e* auftretende, gelbleuchtende Flamme die Höhe von etwa 2—3 Cm. erreicht, dann erhält man anfänglich, nach Beseitigung der Glasscheibe, auf der inneren Mündung des Rohres *e* wieder die blauleuchtende Flamme der verbrennenden Luft im Leuchtgase, welche sich aber nach wenigen Augenblicken von selbst umwendet und auf der benachbarten Rohrmündung *f* als gelbleuchtende Flamme des verbrennenden Leuchtgases in der Luft erscheint. Die beiden Flammen unterscheiden sich nicht nur durch die Verschiedenheit ihrer Lichtqualitäten von einander, sondern auch durch ihr Verhalten gegen solche Stoffe, die an der Luft verbrennen, wie beispielsweise gegen Leuchtgas. Lässt man auf die Flamme, in welcher Luft im Leuchtgase verbrennt, Leuchtgas strömen, so wird sich dieses an der Flamme nicht entzünden[1]), während dasselbe sofort entflammt, wenn es mit einer Flamme in Berührung kommt, in welcher Leuchtgas in der Luft verbrennt. Man kann weiter die umgewendete, gelbleuchtende Leuchtgasflamme von der Rohrmündung *f* durch Umwenden wieder in die Luftflamme der Rohrmündung *e* verwandeln. Zu diesem Zwecke wird der Quetschhahn vollständig geöffnet, wodurch sich die Leuchtgasflamme von der Rohrmündung *f* abhebt, um als bedeutend vergrösserte Leuchtgasflamme auf der Mündung des Glascylinders weiter zu brennen, während gleichzeitig auf der Rohrmündung *e* wieder die Luftflamme erscheint. Endlich lässt sich auch durch allmähliches Darüberschieben der Glasplatte über den Meerschaumreif, quer durch

---

und der Wirkung einer weit gesteigerteren Temperatur ausgesetzt. Der Uebergang der gelbleuchtenden Flamme in eine blauleuchtende tritt schon in dem Augenblicke ein, in welchem die gelbleuchtende Flamme in die Glasröhre eindringt, da sie schon an der Mündung des Rohres umgewendet wird.

[1]) Man verwendet zu diesem Versuche mit Vortheil eine Glasröhre (*h*), die an einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, an dem anderen durch einen Kautschukschlauch mit der Gasleitung in Verbindung steht (s. Fig. S. 399).

die aufsteigende Flamme aus dem Cylinder, auf der äusseren Mündung des Glasrohres *e* wieder die Leuchtgasflamme erhalten.

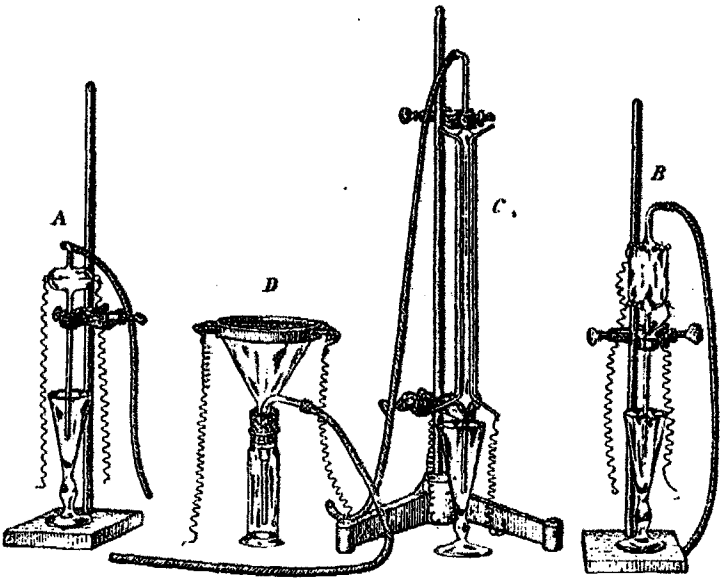
Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im August 1899.

Neue Ozon-Apparate;

von

Nic. Teclu.

Um zu Unterrichtszwecken die Ozonbildung mit Hülfe des elektrischen Stromes experimentell möglichst anschaulich



vorführen zu können, bediene ich mich der in obiger Figur abgebildeten Ozon-Apparate[1]), die wohl ohne eingehendere

[1]) Diese werden von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig angefertigt.

Besprechung verständlich sein werden. Der Apparat *A*[1]) funktionirt mit heller Entladung (Funken), die Apparate *B*[2]), *C*[3]) und *D*[4]) dagegen vermittelst dunkler Entladung, und zwar ersterer unmittelbar, sowie auch der Apparat *C*, die anderen hingegen, indem die Entladung zunächst durch Glas erfolgt. Zu diesen Versuchen wurden die eisernen Stative mit Holzklemmen versehen und ein Ruhmkorff verwendet, dessen Schlagweite 4 Cm. betrug.

Als Reagens zur Prüfung auf Ozon diente die gewöhnlich in Gebrauch stehende Jodkalium-Stärkelösung (Fresenius), deren Blaufärbung bei Benutzung jedes dieser Apparate in wenigen Secunden erfolgt, gleichviel ob bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff oder Luft in feuchtem oder trocknem Zustande zur Verwendung kommt.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im August 1899.

---

[1]) Die Pole sind aus Platindrähten von 0,4 Mm. Dicke hergestellt und haben einen Abstand von 2 Cm.

[2]) Bei diesem Apparate münden die Pole in je sechs gleichlange Platindrähte von 0,4 Mm. Dicke, von denen die einen im oberen, die anderen im unteren Theile des erweiterten Glasgefässes unter einem Abstand von 5 Cm. eingeschmolzen sind.

[3]) Die durch die Platindrähte mit dem Strom in Verbindung gesetzten zwei engeren Glasröhren, welche in der weiteren, 35 Cm. langen Glasröhre angebracht sind, haben einen äusseren Durchmesser von 6 Mm. Sie sind aus möglichst dünnem Glase angefertigt und im Inneren versilbert.

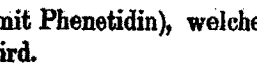
[4]) Bei dieser Vorrichtung sind 30 Kupferdrähte von je 2 Mm. Dicke in knappschliessende Glasröhren, die an einem Ende zugeschmolzen sind, eingeführt und dicht nebeneinander gelegt, derart angebracht, dass sie den Innenraum eines Holzreifes, dessen Radius 65 Mm. beträgt, ausfüllen. Von diesen Drähten stehen 15 mit dem positiven und 15 mit dem negativen Pole in Verbindung und sind in ihrer Aufeinanderfolge ungleichnamig elektrisch angeordnet. Der Reif ist anschliessend auf einem Glastrichter angebracht, der mit einer Saugvorrichtung in Verbindung steht.

Ueber die Salicylanilidacetsäure und ihre Derivate;

von

Georg Cohn.

Salicylanilid und -phenetidid haben im Gegensatz zu den meisten anderen Säureaniliden eine überaus geringe antipyretische Wirkung, so dass sie therapeutisch werthlos sind. Diese Verbindungen sind äusserst schwer spaltbar und völlig unlöslich in Wasser. Es lag mir daran, festzustellen, ob sie durch Beseitigung einer von beiden Eigenschaften physiologisch wirksam werden. Es gelang ohne Schwierigkeiten, die Substanzen mit Essigsäure zu condensiren und dadurch in wasserlösliche Form zu bringen. Nach älteren Untersuchungen pflegen zwar carboxylhaltige Antipyretica auch nicht viel werth zu sein. Aber in neuerer Zeit sind mehrfach derartige Substanzen erhalten worden (z. B. Verbindungen der Salicylacetsäure



und Citronensäure mit Phenetidin), welchen grosse Brauchbarkeit nachgerühmt wird.

10 Grm. Salicylanilid werden mit 10 Grm. Chloressigsäure und mit einer genügenden Menge 20procent. Natronlauge ca. 2 Stunden lang auf kochendem Wasserbade erhitzt. Man zersetzt das Reactionsprodukt durch Zusatz einer verdünnten Säure und krystallisirt die Fällung aus Alkohol um. Hierbei erhält man eine geringe Menge feiner schwerlöslicher Blättchen, die bei ca. 260° noch unverändert sind, während die Hauptmenge leichter löslich ist. Eine genauere Untersuchung ergab, dass die gewonnene Acetsäure noch unverändertes Ausgangsmaterial enthält. Die Trennung beider Körper gelingt unschwer, wenn man sich ihre verschiedene Acidität zu Nutze macht. Das Salicylanilid hat den Charakter eines Phenols, sein Derivat den einer starken Säure. Demgemäss löst man das Gemisch in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge und behandelt das Filtrat längere Zeit mit Kohlensäure. Man

filtrirt das in voluminösen Flocken reichlich ausgeschiedene Anilid ab und zersetzt dann die Flüssigkeit mit Salzsäure. Die Acetsäure fällt in weissen, zusammenbackenden Flocken aus. Sie krystallisirt aus Alkohol sehr leicht in Nadeln, welche unscharf bei ca. 159° schmelzen. Die Ausbeute an Rohsubstanz ist etwa gleich der Menge des Ausgangsmaterials. Da das Verhalten beim Schmelzen noch auf Verunreinigung hindeutete, so wurde die Säure durch Ueberführung in Salze zu reinigen gesucht. Erhitzt man sie mit viel Wasser und gefälltem Calciumcarbonat, so erhält man das unlösliche Kalksalz als weissen Niederschlag, der beim Zersetzen eine bei 155°—159° schmelzende Säure lieferte. Führte man sie zum Theil in das hellblaue Kupfersalz über und isolirte sie sowohl aus dem Salze, wie aus dem unverbundenen Antheil, so gewann man fast völlig gleich — bei 156°—158,5° — schmelzende Substanzen. Die Schmelzpunktsangaben beziehen sich stets auf einmal aus Alkohol umkrystallisirte Proben, da die Verbindung zunächst immer amorph ausfällt. Schliesslich wurde die Acetsäure in verdünnter Natronlauge gelöst und in drei Fractionen ausgefällt. Alle drei Proben schmolzen bei ca. 157°—158°, sinterten von 154°—155° an und zeigten also kein wesentlich verschiedenes Verhalten. Diese Versuche schliessen die Anwesenheit von Beimengungen mit grosser Wahrscheinlichkeit aus, wenn sie auch, weil negativ, keinen sicheren Beweis für die Einheitlichkeit der Säure bilden. Es schien mir nicht lohnend zu sein, weitere Reinigungsmethoden, etwa durch Esterificirung etc., anzuwenden. Die Analyse der mehrfach umkrystallisirten Substanz ergab 5,53 % N (berechnet für

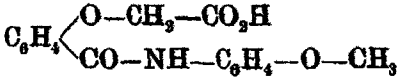
$$C_6H_4\begin{cases} O—CH_2—CO_2H \\ CO—NH—C_6H_5 \end{cases}$$

5,16 %). Ganz analog wurde die Acetsäure des Salicylphenetidins gewonnen. Die Ausbeute ist ziemlich schlecht. Sie ist etwa gleich der Hälfte des Ausgangsmaterials. Die Salicylphenetididacetsäure krystallisirt aus Methylalkohol in schwer löslichen, rhombischen Blättchen vom Schmelzp. 175° bis 178° und kann auch bequem aus Alkohol oder Essigäther umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt ändert sich nicht

durch Ueberführung in das Baryumsalz. Analyse: 4,67 % N (berechnet für

4,45 %). Die Verbindung ist sehr beständig. Sie bleibt bei 10stündigem Kochen mit Kalilauge unverändert. Das Natronsalz, durch Zusatz der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge zu der alkoholischen Lösung der Säure dargestellt, bildet einheitliche Kugeln feiner Nadeln, schmeckt bitter und ist in Wasser spielend löslich. Es wurde im August 1898 der Firma C. F. Böhringer u. Sohn, Waldhof, übersandt, welche mir im März 1899 freundlichst mittheilte, „dass die pharmakologische Prüfung bis jetzt keine Vorzüge des Präparates gegenüber bisher schon angewandten Präparaten ergeben hat". Daraus wird man schliessen dürfen, dass die Substanz jedenfalls physiologisch wirksam ist, und dass somit die Unbrauchbarkeit des Salicylphenetidids nicht auf seiner schweren Spaltbarkeit — denn diese ist auch dem neuen Präparat erhalten geblieben —, sondern auf seiner Unlöslichkeit beruht. Somit ist das Ziel dieser Untersuchung erreicht worden. Es sei noch bemerkt, dass auch die isomere Säure

ähnlich therapeutisch verwendbar ist (J. D. Riedel). Schliesslich wurde auch die Acetsäure des Salicylanisidins



auf dem angegebenen Wege gewonnen. Sie krystallisirt aus Methylalkohol in Büscheln langer Nadeln von einheitlichem Aussehen, schmilzt unscharf bei 174° und gab bei der Analyse stimmende Zahlen (N = 4,82 %, berechnet für $C_{16}H_{15}NO_5$ 4,65 %).

Berlin, Laboratorium von Dr. G. Burkhard und Görlitz.

Zur Tautomeriefrage des Isatins;

von

L. Marchlewski.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wie früher[1]) nachgewiesen wurde, reagirt Isatin in eisessigsaurer Lösung nach Art der Diketone mit o-Phenylendiamin, einen Körper von der Formel $C_{14}H_8N_2$ liefernd, welcher Indophenazin benannt wurde. Acetyl-ps-Isatin hingegen reagirt mit o-Phenylendiamin in der Weise, dass nur ein Sauerstoffatom mit 2 Wasserstoffatomen einer der Aminogruppen des Diamins in Reaction tritt[2]), einen Körper von der Formel $C_{14}H_{13}N_3O_2$ liefernd, der durch Verseifung in $C_{14}H_{11}N_3O$ übergeht, welcher als o-Aminophenimesatin aufgefasst wird.[3]) Letzteres lässt sich durch längere Einwirkung von Säuren in Indophenazin überführen.

Ich habe nun die Beobachtung gemacht, dass Isatin unter geeigneten Bedingungen ein Gemisch von Indophenazin und o-Aminophenimesatin liefert, sich also wie ein Gemisch von Isatin (Lactim) und Pseudisatin (Lactam) verhält. Diese Thatsache verdient einige Beachtung, da, wie ich glaube, bis jetzt keine Reaction bekannt wurde, bei welcher Isatin gleichzeitig im Sinne zweier Formeln reagirte. Die Anschauungen betreffs der Tautomerie haben in letzterer Zeit eine nicht unwesentliche Aenderung erfahren, hauptsächlich unter dem Einflusse der schönen Arbeiten von Claisen und von W. Wislicenus; an die Tautomerie von Körpern im Sinne der Laar'schen Hypothese scheint die grosse Majorität der sich an dem Ausbau dieser Frage betheiligenden Forscher nicht zu glauben; die desmotropen Formen tautomerer Körper werden als wahre Isomere im Sinne der Structurtheorie aufgefasst und wurden auch in einigen Fällen festgelegt. Für die grosse Mehrzahl sog. tautomerer Körper ist dies aber noch nicht gelungen; zu diesen gehört auch das Isatin. Die Ansichten über dessen Constitution im freien Zustande stehen sich schroff gegenüber. Während v. Baeyer bekanntlich dasselbe als ein Lactim auffasst und die Entstehung der Lactamabkömmlinge vermittelst der Anlagerungshypothese erklärt, zieht H. Goldschmidt aus den von Gumpert in E. v. Meyer's Laboratorium ausgeführten Untersuchungen den entgegengesetzten Schluss; nach ihm ist freies Isatin ein Lactam und die Lactimabkömmlinge werden als Folge von durch freie Ionen verursachten Umlagerungen aufgefasst. Meine eigenen, kurz zu besprechenden Versuche scheinen, wenn nicht für die Tautomerie dieses Kör-

[1]) Ber. 28, 2525. [2]) Ber. 29, 197. [3]) Ber. 29, 198.

pers im Laar'schen Sinne zu sprechen, so doch für die Annahme, dass unter geeigneten Umständen in Lösung beide Formen des Isatins vorliegen.

Löst man z. B. Isatin (1,5 Grm.) in kochendem Wasser (250 Ccm.) und versetzt es mit einer etwas freie Essigsäure enthaltenden Lösung von essigsaurem o-Phenylendiamin[1]), kocht die Mischung kurze Zeit, kühlt ab, versetzt mit kaltem Wasser, so bekommt man eine gelbe Fällung, welche neben Indophenazin o-Aminophenimesatin enthält. Letzteres lässt sich dem Gemenge mit warmer, verdünnter Natronlauge entziehen und durch Krystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Schmelzp. 260°—261°. Eine von Herrn Dr. W. L. Jung (Aachen) ausgeführte Analyse ergab:

0,0831 Grm. gaben 13,4 Ccm. feuchten N bei 25° u. 750 Mm. Druck.

Gefunden:	17,7 % N
Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O$:	17,7 „ N.

Man könnte zwar geneigt sein, die Bildung des Imesatins einfach als eine Zwischenstufe der Indophenazinbildung zu betrachten, es lässt sich aber zeigen, dass unter den gewählten Bedingungen eine Umwandlung des Imesatins in Indophenazin undurchführbar ist.

Andererseits könnte die Bildung des Indophenazins als Folge einer Umlagerung des Lactims in das Lactam unter dem Einfluss neutraler Salze (?) oder der geringen Menge von Essigsäure betrachten; dem scheint aber der Umstand zu widersprechen, dass Isatin mit freiem o-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung Indophenazin, wenn auch schwieriger liefern kann. Es ist jedoch nicht zu leugnen, dass Säuren, wie Essigsäure, eine Umlagerung des Lactims in das Lactam verursachen können, denn Isatin in 50 procent. essigsaurer Lösung mit o-Phenylendiamin condensirt, giebt nur Spuren durch die Aetherreaction[2]) constatirbaren Imesatins, während letzteres mit 50 procent. Essigsäure gekocht, nur äusserst langsam, wenn überhaupt in Indophenazin übergeht.

Ich beabsichtige, die Condensation des Isatins mit o-Phenylendiamin unter verschiedensten Bedingungen quantitativ zu verfolgen, in der Hoffnung, über die hier angedeuteten Verhältnisse vollständig ins Klare zu kommen. Für die Tautomeriefrage des Isatins hat, wie ich glaube, o-Phenylendiamin als Reagens grosse Bedeutung, denn es wäre wohl unzulässig, demselben ähnliche umlagernde Wirkungen zuzuschreiben, wie dem Essigsäureanhydrid oder dem Phenylisocyanat.

Manchester, im August 1899.

[1]) Die Lösung wurde aus salzsaurem o-Phenylendiamin durch Alkalischmachen mit NaOH und Ansäuern mit Essigsäure erhalten.

[2]) Ber. 29, 198.

Ueber einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie;

von

Arthur Michael.

(Schluss.)

II.

In keinem Gebiet der organischen Chemie hat eine solche Starrheit der theoretischen Auffassungen geherrscht, wie bei den Substitutionserscheinungen, und in Folge davon existiren gerade hier sehr viele unverständliche und widersprechende Angaben. Ich habe früher[1]) und auch oben eine Anzahl von scheinbaren Substitutionsfällen, bei denen die Reaction eigentlich durch Addition vor sich geht, betrachtet; an dieser Stelle soll das Verhältniss zwischen Abspaltungs- resp. Additionsleichtigkeit und wahren Substitutionen auseinandergesetzt werden.

Es giebt vielleicht kein besseres Beispiel zur Erläuterung des Zusammengehens obiger Vorgänge, als das Verhalten von tertiärem Butyljodid gegen Wasser. Tertiäres Butyljodid sollte, der Theorie gemäss, gegen Substitution eine bedeutende Stabilität besitzen; in der That zeigt dasselbe bei Reactionen, bei denen die Bildung von Isobutylen durch Jodwasserstoffabspaltung nicht stattfindet, eine viel grössere Beständigkeit, als die primären oder selbst die secundären Jodide.[2]) Dagegen geht dasselbe mit Wasser allmählich in Carbinol über[3]), anscheinend ohne dass Isobutylen dabei frei wird; ein so leichter Umtausch ist bei keinem primären oder secundären Jodid bekannt. Isobutylen gehört zu den additionsfähigsten Alkylenen; man braucht den Kohlenwasserstoff nur mit Wasser, das minimale Mengen einer Mineralsäure[4]), oder selbst einer

---

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 473.

[2]) Wislicenus, Ann. Chem. 212, 244.

[3]) Dobbin, Chem. Soc. Journ. 37, 238.

[4]) Butlerow, Ann. Chem. 180, 247.

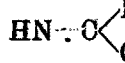
organischen Säure[1]) enthält, stehen zu lassen, so geht es unter Wasseraufnahme in tertiäres Butylcarbinol über. Entsprechend dieser Additionsfähigkeit verwandeln sich die tertiären Butylderivate rückwärts ausserordentlich leicht in Isobutylen (Regel IV). Es existirt daher im tertiären Butyljodid einerseits eine relativ grosse Abneigung zum Austausch des Halogens, andererseits eine entsprechend grosse Neigung, Jodwasserstoff abzugeben. Nach der Untersuchung von Scheschukow[2]) kann die Addition von Wasser zu Isobutylen bei Gegenwart von Jodwasserstoff nur dann stattfinden, wenn eine verdünntere Säure, als das bei 127° constant siedende Jodwasserstoffhydrat angewandt wird, denn bei grösserer Concentration entsteht das Jodid. Wasser ist bekanntlich eine schwache Base, und wenn die Jodwasserstoffabspaltung aus einem Jodid genügend leicht erfolgt, so wird es in derselben Weise auf dasselbe einwirken, wie Natriumhydrat auf ein beständigeres Jodderivat. Durch Einwirkung von Wasser auf tertiäres Butyljodid entsteht daher nascirendes Isobutylen[3]), und so lange die Concentration der wässrigen Säure weniger als 57% beträgt, addirt sich Wasser, um Carbinol zu bilden.

Die nämlichen Fragen, wie bei der Einwirkung von Wasser auf tertiäres Butyljodid, kommen bei jedem organisch-chemischen Umsatz vor. Ist der doppelte Austausch ungleich leichter als eine mögliche Abspaltung, so erfolgt derselbe so gut wie vollkommen; wenn dagegen das umgekehrte Verhältniss besteht, so bilden sich fast nur Abspaltungsprodukte. Zwischen diesen Grenzen muss, je nach den obwaltenden Bedingungen, ein aus mehr oder weniger Substitutions- oder Abspaltungsprodukten bestehendes Gemisch gebildet werden. Mit der Bildung von ungesättigten Verbindungen geht der weiter mögliche Verlauf der Reaction ins Additionsgebiet über, und derselbe lässt sich nach den in dieser Arbeit angegebenen Regeln verfolgen. Es seien an dieser Stelle noch einige weitere Beispiele angeführt. Die historische Synthese von Carb-

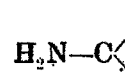
[1]) Miklaschewsky, Ber. 24, 269 c. [2]) Ber. 19, 544 c.

[3]) Nach obiger Auffassung der doppelten Bindung muss der Uebergang von nascirendem in freies Isobutylen mit Energieverlust geschehen, und demnach muss dem ungesättigten Kohlenwasserstoff im ersteren Zustand eine grössere Additionsfähigkeit zukommen.

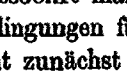
amid ist kein einfacher Vorgang, sondern das Endresultat einer Reihe von Processen. Die Cyansäure, OCNH, erleidet beim Ueberführen in ihr Ammoniumsalz eine merotropische Umlagerung, indem $NH_4—O—CN$ entsteht, und dasselbe, wie alle Ammoniumsalze, dissociirt sich bei Erhöhung der Temperatur mehr oder weniger vollständig in NH_3 und HOCN, aber letztere Verbindung kann frei nicht in dieser Form vorkommen und geht in Cyansäure, HNCO, zurück.[1]) Man bringt daher NH_3 und HNCO unter Bedingungen zusammen, bei denen die Ammoniumcyanatbildung ausgeschlossen ist. Diese Körper können indessen auf eine andere Weise auf einander einwirken, und, indem sich NH_3 zum ungesättigten Carbonyl addirt, entsteht



welche Verbindung, der Erlenmeyer'schen Regel gemäss, sich in



umlagert.[2]) Diese Reihe von Vorgängen ist bei der Dissociation irgend eines Ammoniumderivats zu beobachten, vorausgesetzt, dass eines der Zersetzungsprodukte ein ungesättigtes Radical enthält, zu dem Ammoniak unter den obwaltenden Bedingungen sich addiren kann. Beim Zusammentreffen von Ammoniak und Essigsäure findet keine Addition an Carbonyl statt, weil eine bessere Neutralisation durch Bildung des Ammoniumacetats erzielt wird; dissociirt man aber dieses Salz durch Erhitzen, so sind die Bedingungen für die Carbonyladdition vorhanden, und es entsteht zunächst



welches in Wasser und Acetamid zerfällt.[3]) Eine ganz analoge Erscheinung findet bei der Zersetzung von den substituirten

[1]) Michael, dies. Journ. [2] 37, 509.

[2]) Die Dissociation des Salzes wird durch die Additionsfähigkeit des Carbonyls für Ammoniak begünstigt.

[3]) Man könnte annehmen, dass Ammoniak auf Essigsäure substituirend wirke, da Acetyl das Hydroxyl nicht gegen die relativ positive

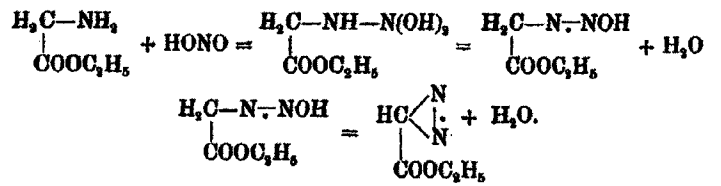
Ammoniumsalzen anorganischer Säuren, namentlich leicht bei den der salpetrigen Säure statt, und das Endresultat dieser Vorgänge hängt ganz von der Natur des Kohlenwasserstoffradicals ab. Das unbeständige Anilinnitrit dissociirt sich, worauf Bildung von $C_6H_5—NH—N(OH)_2$, dann von $C_6H_5—N{=}NOH$ eintritt, welcher Körper seine grössere Beständigkeit gegenüber den entsprechenden Aethylderivaten der Gegenwart von ungesättigtem Kohlenstoff, und der Abwesenheit von Wasserstoff an demselben Kohlenstoff verdankt (Regel II). Bei den Fettderivaten hängt der weitere Verlauf von der leichten Reactionsfähigkeit des an denselben Kohlenstoff, wie Stickstoff, gebundenen Wasserstoffs ab. Da das Methylen durch Gegenwart von zwei negativen Gruppen stark reactionsfähig geworden ist, so findet eine Ringbildung mit Wasserabgabe statt[1]):

Amidogruppe schütze, aber eine solche Annahme würde beim Ammoniumcyanat nicht zum Harnstoff führen und ist auch nicht wahrscheinlich. Die Beharrlichkeit, mit der man der grossen Additionsfähigkeit des Carbonyls bei chemischen Reactionen nicht Rechnung trägt, ist, seitdem Pawlow (Ann. Chem. 188, 104) bewiesen hat, dass Zinkäthyl und Acetylchlorid, Substanzen, bei denen die günstigsten Verhältnisse zur Substitution vorliegen, zuerst unter Addition auf einander einwirken, geradezu erstaunlich. Ich halte die geläufige Auffassung, es handle sich bei der Einwirkung von Säuren auf Basen um eine doppelte Umsetzung, für unbegründet. Bekanntlich hat Friedel (Bull. 24, 249) aus dem Verhalten von Salzsäure gegen Methyläther geschlossen, dass dem Sauerstoff im Aether schwache, supplementäre Verwandtschaften zukommen. Vermag nun sich Salzsäure zum Sauerstoff des Methyläthers zu addiren, so muss die Addition derselben zu dem relativ viel positiveren Sauerstoff einer Metallbase viel leichter vor sich gehen, und die grösste Neutralität wird durch den Zerfall des Additionsproduktes in ein Chlorid und Wasser erreicht. Die gleiche Ansicht könnte man bei den sauerstoffhaltigen Säuren vertreten; es besitzen dieselben aber für Basen so additionsfähige, ungesättigte Atomsysteme, dass die Reaction sich viel wahrscheinlicher nach dieser Richtung hin vollzieht. Die Einwirkung von Natron auf Salpetersäure geht demnach auf folgende Weise vor sich:

$$HO—N\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + NaOH = (HO)_2 = N\begin{matrix}ONa\\O\end{matrix} = O—N\begin{matrix}ONa\\O\end{matrix} + H_2O.$$

Es wird später dieser Gegenstand ausführlicher besprochen. (Vergl. Michael, Ber. 29, 1795).

[1]) Ich gebe diese Auffassung mit Vorbehalt an, denn wenn sich diese Reaction nicht in neutraler, sondern in saurer Lösung vollzieht, so



Gelegentlich einer Arbeit[1]), in der der Beweis erbracht wurde, dass das gleiche Trimethylenderivat aus Natriummalonester mit $\alpha\beta$-Dibrompropion- wie mit α-Bromacrylester gebildet wird, wurde, in der Hoffnung, letztere Verbindung darzustellen, die Einwirkung von Natriumäthylat auf den ersteren Ester versucht. Es entstand indessen, scheinbar direct, ein Substitutionsprodukt, worin ein Bromatom des Esters gegen Aethyloxyl ausgetauscht war. Da das α- reactionsfähiger als β-Brom sein sollte, wurde der Körper als $BrH_2C—CHOC_2H_5—COOC_2H_5$ aufgefasst.[2]) Es ist aber $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureester sehr leicht in α-Bromacrylsäureester überführbar und da der entstandene α-Bromacrylsäureester leicht mit Natriumäthylat sich verbinden muss, so ist ein derartiger Verlauf der Reaction nicht unwahrscheinlich. Neue Versuche zeigten, dass unter richtig gewählten Bedingungen die Bildung von α-Bromacrylsäureester nachgewiesen werden konnte, und weiter, dass derselbe mit Natriumäthylat unter obigen Verhältnissen leicht in den

handelt es sich wahrscheinlich um die Zersetzung eines Diazo- und nicht eines Isodiazoderivates. Bei der Diazoauffassung geht die Ringbildung durch Wasserstoffwanderung und Säureabspaltung vor sich. Die eminente Reducirbarkeit ist bekanntlich gerade für Diazoverbindungen charakteristisch, und gerade die Additionsfähigkeit dieser Derivate hat die Diazoniumhypothese veranlasst. Diese Auffassung nimmt Eigenschaften für einen solchen Stickstoff an, die vom chemischen Standpunkt geradezu unbegreiflich sind, denn die einzige Erklärung der Existenz eines Ammoniumstickstoffs in diesen Verbindungen liegt in der möglichen räumlichen Nähe von 5 Wasserstoffatomen und dieselbe ist durch das Bestehen von halogenirten Diazoderivaten unhaltbar. Das Auftreten eines Diazobenzolsalzes als Elektrolyt hat wohl seinen Grund in seiner Additionsfähigkeit, indem dasselbe sich zum Theil mit Wasser umsetzt, wobei ein dynamisches Gemisch von Diazobenzolsalz, Isodiazobenzol, Salzsäure und Wasser auftritt. Es ist nicht, wie Hantzsch meint, die Existenz von $H_5C_6—NONa—N$, sondern die von Diazobenzolchlorid als eines Ammoniumderivates, welche vom theoretischen Standpunkt unverständlich ist.

[1]) Michael, dies. Journ. [2] 35, 132. [2]) Das. S. 136.

gleichen Körper übergeht, welcher direct aus dem Dibromester entsteht. Demgemäss besteht die Wirkung von Natriumäthylat in einer Bromwasserstoffabspaltung und darauffolgenden Addition, und das entstehende Produkt muss die Constitution $H_5C_2O—CH_2—CHBr—COOC_2H_5$ besitzen.

Ich kenne kein zutreffenderes Beispiel, um das merkwürdige Zusammengehen von Abspaltungs- und Additionsprocessen bei einem scheinbar einfachen Substitutionsvorgang klarzulegen, als die Einwirkung von Natriumäthylat auf fum.-Dibrombernsteinsäureester. Nach früheren Untersuchungen soll bei dieser Reaction entweder Acetylendicarbonsäureester[1]) oder bei Anwendung des Aethylats im Ueberschuss sym-Diäthoxylbernsteinsäureester entstehen.[2]) Bei der grossen Leichtigkeit der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Bromester ist eine Substitution nicht wahrscheinlich, und in der That entsteht zunächst Brommaleïnsäureester. Das zweite Reactionsstadium besteht in einer Addition von Alkohol[3]) zu diesem Ester, unter Bildung von Aethoxylbrombernsteinsäureester, dem Natriumäthylat Bromwasserstoff entzieht, indem Aethoxylfumarsäureester gebildet wird. Ist nun kein Ueberschuss von Natriumäthylat angewandt worden, so bleibt die Reaction grösstentheils bei diesem Punkt stehen, andernfalls findet abermals eine Alkoholaddition statt, und in Folge der specifischen Affinität von Aethoxyl zu Aethoxyl (Regel V) bildet sich nun unsym-Diäthoxylbernsteinsäureester.[4]) Die Entstehung eines unsymmetrischen Produktes war nur aus einem Derivat möglich, indem die an der Addition theilnehmenden ungesättigten Kohlenstoffatome keine grossen Polaritätsunterschiede aufweisen; andernfalls musste, je nach dem Grad des Unterschieds, ein symmetrisches Derivat, oder ein Gemisch beider Arten von Verbindungen entstehen. Ich habe daher V. L. Leighton[5]) veranlasst, die Einwirkung von Natriumäthylat auf Citradibrompyroweinsäureester zu untersuchen, und seine Versuche zeigen,

---

[1]) Pum, Monatsh. 9, 446; 14, 491. Diese Angabe ist unrichtig.

[2]) Michael u. Maisch, dies. Journ. [2] 46, 233.

[3]) Die Rolle des anwesenden Natriumäthylats wird später erörtert.

[4]) Michael u. Bucher, Ber. 28, 2512; 29, 1792. Die nähere Beschreibung dieser ausgedehnten Versuchsreihen befindet sich im speciellen Theil der Arbeit.

[5]) Amer. Chem. Journ. 20, 133.

dass die Reaction zunächst analog verläuft, indem Aethoxylcitraconsäureester entsteht; aber bei der Addition von Alkohol zu diesem Körper bildet sich, da hier die Polaritätsdifferenz der Kohlenstoffatome die specifische Affinität überwiegt, nicht der unsymmetrische, sondern der symmetrische Diäthoxylpyroweinsäureester.

Eine weitere, bei Substitutionen wenig berücksichtigte Aufgabe ist, zu ermitteln, welche von mehreren negativen Angriffsstellen einer Verbindung völlig oder hauptsächlich in Thätigkeit kommt. Man geht auch hier sicher nicht fehl, bei Fällen wahrer Substitution das Vertheilungsprincip anzuwenden, und die Alleinbildung eines Produkts als Folge einer sehr bedeutenden Verschiedenheit in der Austauschfähigkeit der substituirbaren Atome oder Radicale anzunehmen; sonst muss ein Gemisch von isomeren Körpern entstehen. Wie oben schon nachgewiesen wurde, können die Abspaltungs- und Additionserscheinungen auch bei diesen Reactionen eine solche Rolle spielen, dass das wahre und naheliegende Gesetz verschleiert wird.

Nach der obigen Auseinandersetzung ist im Allgemeinen die Leichtigkeit des Umsatzes durch die relative Lockerung der verschiedenen, an Kohlenstoff gebundenen Atome oder Radicale bedingt, ausgenommen den Fall, dass Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Radicale von negativen Gruppen vor Ersatz durch ein negativeres Atom oder Radical geschützt sind (Regel IX).

Es kann an dieser Stelle von einer grösseren Zahl Beispiele, die dieses Gesetz bestätigen, abgesehen werden; nur einige Versuche seien hervorgehoben, die zur Erklärung scheinbarer Ausnahmefälle angestellt wurden.

In $\alpha\beta$-Dichlor- oder Dibrompropionsäure sollte offenbar das α-Halogen zuerst ausgetauscht werden, indessen existirt eine Angabe von Melikoff[1]), dass die α-Chlormilchsäure (α-Chlor-β-Hydroxysäure) aus der Dichlorsäure entsteht. Oefters Wiederholung dieses Versuches, auch mit wechselndem Verhältniss des Wassers zeigte, dass Wasser sich gegen $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure wie eine Base verhält, indem α-Chloracryl-

[1]) Ber. 12, 2228.

säure als Hauptprodukt entsteht; nebenbei bildet sich in geringer Menge ein unschmelzbarer, chlorhaltiger laktidartiger Körper; und ein ähnliches Resultat wurde mit der Dibromsäure erhalten. Durch Erhitzen von $\alpha\beta$-dibrompropionsaurem Silber erhielten Beckurts und Otto[1]) eine flüssige Brommilchsäure, welche sie als α-Brommilchsäure auffassten, da dieselbe nur flüssig erhalten wurde, während die von Melikoff aus Glycidsäure und Bromwasserstoff erhaltene β-Bromsäure eine feste Substanz darstellte. Der Versuch wurde mit $\alpha\beta$-dichlorpropionsaurem Silber wiederholt; als Hauptprodukt entsteht auch hier ein Oel, dessen Constitution unzweifelhaft aus der Thatsache hervorgeht, dass dieselbe durch Wasserentziehung α-Chloracrylsäure in guter Ausbeute lieferte. Es scheint demnach, als ob diese Resultate eine Ausnahme zu dem obigen Gesetze bildeten; indessen ist dies nur scheinbar; denn es handelt sich hier nicht um die Einwirkung von Wasser, sondern von Silber auf Halogen. Dass α-Halogen und Silber aus dem gleichen Molekül austritt, ist bei der Nichtexistenz des dreigliedrigen Laktons unmöglich, dagegen haben die Versuche von Einhorn[2]), Baeyer und Villiger[3]) gezeigt, dass solche viergliedrige Derivate entstehen können; und nach Erlenmeyer wird der leichte Zerfall von β-halogensauren Alkalisalzen (unter Kohlendioxydabgabe) gerade durch die Bildung solcher Laktone bedingt. Das zuerst gebildete Lakton der α-Chlormilchsäure geht unter Wasseraufnahme in die Säure über; ein anderer Verlauf dieser Reaction ist eigentlich kaum denkbar.

Eine Ausnahme von der Protectionsregel (IX) bildet die Angabe von Werigo und Melikoff[4]), wonach durch Einwirkung von Salzsäure auf Glycerinsäure zuerst α-Chlormilchsäure gebildet wird. Da das α- mehr als das β-Hydroxyl der Glycerinsäure durch Carboxyl geschützt ist, so sollte letztere Gruppe zunächst der Umsetzung unterliegen. Später hat Melikoff[5]) α- neben β-Chlormilchsäure bei der Addition von unterchloriger Säure zu Acrylsäure erhalten und

---

[1]) Ber. 18, 237. [2]) Das. 16, 2209.
[3]) Das. 30, 1954. [4]) Das. 12, 178.
[5]) Das. 12, 2227; 13, 2153.

die auf diese Weise gewonnene α-Chlormilchsäure wurde von gesättigter Salzsäure bei 100° in $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure umgewandelt, während die β-Chlorsäure nicht angegriffen wird.[1]) Dieses Verhalten bestätigt allerdings das Protectionsgesetz (Regel IX), aber es kann auch mit der Meinung von Werigo und Melikoff stimmen, dass die α-Chlormilchsäure aus Glycerinsäure entsteht; denn sonst hätte die Einwirkung von Salzsäure bei der Bildung von β-Chlorsäure stehen bleiben sollen, während Glycerinsäure schliesslich auf diese Weise in $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure übergeführt worden ist.[2]) Der Versuch der Einwirkung von Salzsäure auf Glycerinsäure wurde wiederholt, und dabei allerdings eine flüssige chlorhaltige Säure gewonnen, welche ein zum grössten Theil in Alkohol lösliches amorphes Zinksalz liefert. Aber dieses Salz besass bei verschiedenen Darstellungen keine constante Zusammensetzung, und aus der daraus freigemachten Säure wurde durch Wasserentziehung nur in geringer Menge eine mit Dampf flüchtige Säure erhalten, in der α-Chloracrylsäure mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden konnte. Da α-Chloracrylsäure fast quantitativ aus der wirklichen α-Chlormilchsäure auf diese Weise gebildet wird, so ist der Schluss wohl berechtigt, dass dieselbe bei der Einwirkung von Salzsäure auf Glycerinsäure jedenfalls kaum mehr als spurenweise gebildet wird.

Die Untersuchung der relativen Umsetzungsleichtigkeit des Halogens in Propylenhalogene ist sehr durch die Leichtigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung erschwert, und Reagentien, wie z. B. Natriumphenylat oder Silbersulfat, Kaliumphtalimid, die mit Aethylenhalogen zur theilweisen Substitution des Halogens geführt haben, sind aus obigem Grunde mit den entsprechenden Propylenverbindungen erfolglos angewandt worden. Nach Versuchen von Beilstein und Wiegand[3]) soll Propylenbromid, mit Wasser und Silberoxyd auf dem Wasserbad erhitzt, Propylaldehyd, aber kein Propylenglycol bilden. Diese Chemiker

[1]) Ber. 13, 274.

[2]) Es ist indessen hervorzuheben, dass Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure nur bei Anwendung von Salzsäure im grossen Ueberschuss entstand, während bei den Versuchen mit Chlormilchsäure Salzsäure vielleicht im geringeren oder in einem anderen Verhältniss angewandt wurde.

[3]) Ber. 15, 1496.

erklären ein solches Resultat durch vorherige Bildung von Brompropylen, und Ueberführung desselben durch Silberoxyd in Propylaldehyd. Da Propylenbromid ein Gemisch von α- und β-Brompropylen giebt, so sollte man nach dieser Erklärung jedenfalls das Auftreten von Aceton neben Aldehyd erwarten; daher wurden die Versuche von Beilstein und Wiegand wiederholt. Nach unseren Resultaten entsteht Propylenglycol als Hauptprodukt bei dieser Reaction, nebenbei in geringer Menge ein Gemisch von Aceton und Propylaldehyd, worin erstere Verbindung stark überwiegt.

Niederist[1]) hat schon die Bildung von Aceton neben wenig Aldehyd bei der Einwirkung von Wasser auf Propylenbromid nachgewiesen, und auch dieser Versuch ist wiederholt worden. Aus 125 Grm. Bromid wurden etwa 10 Grm. Glycol, 11,5 Grm. Aceton und 1 Grm. Aldehyd gewonnen. Es ist daher Aceton ein Hauptprodukt der Zersetzung, und es fragt sich, wie dasselbe entsteht. Die obige Annahme von Beilstein und Wiegand kann nicht richtig sein, denn als ein Gemisch von α- und β-Brompropylen mit Wasser und Silberoxyd tagelang zum Sieden erhitzt wurde, erfuhr dasselbe keine Aenderung. Es bleibt nur die Annahme übrig, dass diese Brompropylene im nascirenden als im freien Zustand eine grössere Additionsfähigkeit aufweisen, und von diesem Standpunkt ist diese Reaction verständlich. Oben ist nachgewiesen worden, dass etwa 2 Theile β- auf 1 Theil α-Brompropylen aus Propylenbromid entstehen, und man weiss, dass die Bromwasserstoffaddition zum β-Derivat ein 2-Dibrompropan allein liefert, während aus dem α-Derivat ein Gemisch von Propylen- und Propylidenbromid entsteht. Findet nun die Wasseraddition auf ähnliche Weise statt, so musste das β-Brompropylen so gut wie vollständig in Aceton, das α-Produkt in ein Gemisch von Propylenbromhydrin und Propylaldehyd übergehen, und es lässt sich die Hauptbildung des Acetons von diesem Standpunkt aus verstehen.

Die einzige bekannte Reaction des Propylenbromids, bei der nur ein einziges Halogen substituirt wird, ist die von Friedel

[1]) Ann. Chem. 196, 359.

und Silva[1]) untersuchte Umsetzung desselben mit Quecksilberchlorid. Später zeigte Reboul[2]), dass sich dabei ein Gemisch der isomeren Propylenchlorbromide bildet. Da die Verhältnisse derselben nicht angegeben wurden, so ist der sehr glatt und leicht vor sich gehende Umsatz wiederholt worden, und auf 1 Theil $CH_3-CHBr-CH_2Cl$ sind 1,5 Theile $CH_3-CHCl-CH_2Br$ gefunden worden. Es schien also, als ob das mittlere Brom im Propylenbromid am reactionsfähigsten wäre; ein Versuch, diese Umsetzung mit Silberchlorid herbeizuführen, zeigte jedoch, dass dasselbe mit Propylenbromid tagelang ohne Veränderung erhitzt werden konnte. Angesichts dieses Verhaltens, und der grossen Affinität von Quecksilber zu ungesättigtem Kohlenstoff, ist kaum zu zweifeln, dass es sich auch in diesem Fall nicht um einfache Substitution, sondern um eine Reihe von Vorgängen handelt.[3])

Die Verhältnisse zwischen Abspaltung und Substitution, die sich bei den Alkylhalogenen abspielen, kommen selbstverständlich bei den entsprechenden Hydroxylderivaten wieder vor. Bei den normalen Carbinolen nimmt die Umtauschleichtigkeit mittelst Halogenwasserstoff beim Kohlenstoffzuwachs zunächst ab, indem, der Theorie entsprechend, eine viel grössere Differenz zwischen Methyl- und Aethylalkohol, als zwischen Aethylalkohol und normalen Homologen desselben stattfindet. Wegen der Affinität von Halogenwasserstoff zu Wasser kann aber, schon bei gewissen primären Carbinolen, die Reaction theilweise durch Wasserabspaltung und darauffolgende Addition, theilweise durch Substitution vor sich gehen. So hat Freund[4]) nachgewiesen, dass Isobutylalkohol, mit Halogenwasserstoff erhitzt, ein Gemisch von Isobutyl- und tertiärem Butylhalogen liefert, und die Bildung des letzteren durch Entstehung von Isobutylen und Addition von Halogenwasserstoff zu demselben erklärt. Der Verlauf dieser Reaction bei andern Carbinolen ist theoretisch leicht zu verfolgen, denn man hat nur die relative Abspaltungsleichtigkeit des Wassers aus dem Carbinol nach

---

[1]) Bull. 17, 532.
[2]) Ann. chim. [5] 14, 486.
[3]) Diese Versuche werden fortgesetzt.
[4]) Dies. Journ. [2] 12, 25.

Regel IV zu ermitteln, um ein Maass für den abnormen Vorgang zu besitzen. Vergleicht man z. B. Isobutylen mit Trimethyläthylen, so muss von theoretischem Standpunkt, der Regel I gemäss, letztere Verbindung durch Wasseraddition leichter in ein sekundäres, als erstere in ein primäres Carbinol übergehen, und nach Regel IV muss der secundäre leichter als der primäre Alkohol unter Alkylenbildung zerfallen. Dieser Voraussetzung entsprechend, fand Wischnegradsky, dass Methylisopropylcarbinol durch Jodwasserstoff, oder Phosphorpentachlorid, das tertiäre Halogenderivat liefert; es gelang ihm sogar, durch Anwendung eines verdünnten Jodwasserstoffs, den directen Zerfall des Carbinols in Amylen zu beweisen.[1])

Nach der obigen Entwicklung sollte das erste Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Propylenglycol hauptsächlich aus $H_3C—CHOH—CH_2Cl$ bestehen, und die Versuche von Oser[2]) zeigten, dass ein Chlorhydrin in dieser Weise erhalten werden kann. Später haben Morley und Green[3]) Propylenglycol mit Schwefelchlorür behandelt, und das erhaltene Chlorhydrin auf verschiedene Weise zu Chloraceton oxydirt; indessen vermuthen diese Chemiker, dass gleichzeitig wenig von $CH_3—CHCl—CH_2OH$ entsteht, da das Oxydationsprodukt die Reaction auf Aldehyd zeigte. Dass bei dieser Reaction der Hauptsache nach $H_3C—CHOH—CH_2Cl$ entsteht, haben wir mit Sicherheit durch Zersetzung des Produkts mit Phosphorsäureanhydrid bewiesen, wobei Allylchlorid und α-Chlorpropylen fast in demselben Verhältnisse entstehen, wie aus dem durch Be-

---

[1]) Ann. Chem. 190, 342 u. 344. Möslinger (Ber. 9, 999) hat die Bildung von Octylen bei der Darstellung von Octyljodid bemerkt, und es giebt weitere Beispiele dafür. Offenbar können die aus den höheren Alkoholen dargestellten Alkylhalogene mehr oder weniger von abnormen, isomeren Produkten enthalten: ein Thatbestand, der bei künftigen Untersuchungen nicht unberücksichtigt werden sollte. Wislicenus (Ann. Chem. 219, 312) scheint mit diesen Untersuchungen nicht bekannt gewesen zu sein, sonst hätte er erkannt, dass Jodwasserstoff und Methylpseudobutylcarbinol nicht Methylpseudobutylcarbinjodid, sondern Methyldiäthylcarbinjodid als Hauptprodukt liefern würde, wodurch die unwahrscheinliche Erklärung von Wislicenus (S. 320) über das Verhalten desselben gegen Zink unnöthig wird.

[2]) Ann. Chem. Suppl. I, 254.

[3]) Chem. Soc. Journ. 47, 133.

handlung von Allylchlorid mit Schwefelsäure[1]) gewonnenen Chlorhydrin, über dessen Constitution als $CH_3—CHOH—CH_2Cl$ wohl kein Zweifel herrscht.

Durch Behandlung des Propylenglycols mit Jodwasserstoff entsteht bekanntlich Isopropyljodid.[2]) Man kann mit Sicherheit annehmen, dass diese Verbindung durch Reduction des Propylenjodids gebildet wird, wobei, der Theorie gemäss, die primäre Gruppe am leichsten angreifbar ist. Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin muss nach Regel IX der Reihe nach die Verbindungen $CH_2J—CHOH—CH_2OH$[3]), $CH_2J—CHOH—CHJ$ und $CH_2J—CHJ—CH_2J$ liefern; letzterer Körper dürfte kaum unter den Bedingungen der Reaction beständig sein, und zersetzt sich in Jod und Allyljodid. Nach Malbot[4]) besteht die weitere Einwirkung in der Bildung von Propylenjodid und der Reduktion desselben zu Isopropyljodid. Wendet man diese Erklärung auf die mehrwerthigen Alkohole an, so führt dieselbe zu dem Schlusse, dass das Halogen an das relativ positivste Kohlenstoffatom des entsprechenden, gesättigten Kohlenwasserstoffs gebunden sein muss. Enthält das vorletzte Produkt der Reduction, also das Alkylenjodid, ein primäres und ein sekundäres (oder tertiäres) Jodid, so muss die weitere Reduktion hauptsächlich zur Bildung eines sekundären (oder tertiären) Alkyljodids führen; enthält das Alkylenjodid aber zwei sekundär gebundene Jodatome, die mit verschiedenen Alkylen verbunden sind, so ist, dem „Vertheilungsprincip gemäss, die Bildung von einem einzelnen sekundären Alkyljodid unmöglich, denn die Affinitätsverhältnisse der Halogene zu den Kohlenstoffatomen liegen in diesem Fall zu nahe zusammen. Dieser Fall kommt beim Mannit vor, dessen vorletzte Reduktionsstufe durch $H_3\overset{6}{C}—\overset{5}{C}H_2—\overset{4}{C}H_2—\overset{3}{C}HJ—$

[1]) Ann. Chem. Suppl. 6, 367.

[2]) Wurtz, Ann. chim. [3] 68, 125.

[3]) Nach Hanriot (Ann. chim. [5] 17, 73) entsteht etwas $CH_2OH—CHCl—CH_2OH$ neben $CH_2Cl—CH_2OH—CH_2OH$ bei der Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin. Der Unterschied in der Beschützung des Hydroxyls der primären und sekundären Carbinolgruppe ist, bei der relativ geringen Negativität der Carbinolgruppe, nicht ausreichend, um ein einheitliches Chlorhydrin zu bilden, wie dies theoretisch zu erwarten war.

[4]) Malbot, Bull. 50, 30 u. 449.

$\overset{2}{C}HJ—\overset{1}{C}H_3$ [1]) repräsentirt wird. Nach dem Vertheilungsprincip kann die weitere Reduktion dieses Pseudo-Hexylenjodids unmöglich zu einem einheitlichen Hexyljodid führen, sondern es muss ein Gemisch von 2- und 3-Jodhexan entstehen, und zwar in nicht weit auseinanderliegenden Verhältnissen. Die Constitution des sekundären Hexyljodids aus Mannit als 2-Jodhexan galt lange Zeit für zweifellos; dieselbe ist indessen vor einigen Jahren von Combes und Le Bel [2]) auf Grund der Thatsache berichtigt worden, dass der daraus gewonnene Alkohol durch Einwirkung von Schimmelpilz rechtsdrehend, während Hexanol-2, synthetisch durch Reduktion von Hexanon-2 dargestellt, bei gleicher Behandlung linksdrehend wird. Da diese Chemiker ferner zeigten, dass das Hexanol-3 aus Hexanon-3 ebenfalls rechtsdrehend wird, hielten sie das Hexyljodid aus Mannit für hauptsächlich aus 3-Jodhexan bestehend. Dieses höchst interessante Beispiel von der Anwendung von Gährungsmethoden zur Ermittelung der chemischen Constitution hat wenig Beachtung gefunden; indessen ist der Schluss zum Theil richtig; denn wir haben das sekundäre Hexyljodid mittelst Silberacetats etc. in das Carbinol übergeführt, und die Untersuchung des daraus dargestellten Ketons nach der Semicarbazidmethode bewies, dass man es mit einem Gemisch von Hexanon-2 und Hexanon-3 zu thun hatte, und zwar scheint die Menge jedes derselben annähernd gleich zu sein.

Die bei den Carbinolen gewonnenen Erfahrungen sind selbstverständlich bei andern ähnlichen doppelten Umsetzungen anwendbar, und als Beispiel soll die Zersetzung von Aethern durch Halogensäuren analysirt werden. Nach Silva [3]) und Lippert [4]) liegt hier folgende Regelmässigkeit vor:

„Wird ein gemischter Aether durch einen Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloïd gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kleineren von beiden Radicalen."

Dieser Satz ist nur zum Theil richtig, denn es war vorauszusehen, dass bei Derivaten von tertiären, und vielleicht

---

[1]) Wahrscheinlich ein Gemisch von dieser Verbindung mit wenig $H_3C—CH_2—CHJ—CHJ—CH_2—CH_3$.

[2]) Bull. [3] 7, 552. [3]) Ann. Chim. [5] 7, 429.

[4]) Ann. Chem. 276, 196.

auch bei gewissen sekundären Carbinolen, der Zerfall des Aethers in Alkylen und Carbinol leichter, als die doppelte Umsetzung mit der Säure vor sich gehen werde. In der That hat Mamontoff[1]) bewiesen, dass Aethyltrimethylcarbinäther nicht Aethylhalogen und Trimethylcarbinol, sondern Trimethylcarbinhalogen und Aethylalkohol liefert, und dieses Resultat ist durch den vorhergehenden Zerfall des Aethers in Isobutylen und Aethylalkohol erklärbar. Weiter ist sehr fraglich, ob dieser Satz in den Fällen richtig ist, wo die beiden Alkyle grössere Radicale als Methyl sind, und der Vorgang durch doppelte Umsetzungen vor sich geht, denn dem Vertheilungsprincip gemäss sollte sich ein Gemisch von Alkylhalogenen bilden[2]).

Die Addition zu Propylenoxyd folgt demselben Gesetz, wie die Zersetzung des isomeren Methyläthyläthers, indem die Trennung des Kohlenstoffs vom Sauerstoff an der schwächsten Stelle, nämlich an dem Endkohlenstoff, vor sich geht. Markownikoff[3]) hat allerdings schon früher angenommen, dass die Einwirkung von Salzsäure auf Propylenoxyd zu $H_3C—CHOH—CH_2Cl$ führen werde; es ist aber ein Beweis für diese Annahme bis jetzt ausgeblieben. Der Versuch wurde daher ausgeführt, und es wurde bewiesen, dass, der Hauptsache nach, die Addition in dieser Richtung verläuft; indessen ist es nicht gelungen, ein Propylenchlorhydrin von genau demselben Siedepunkt und specifischem Gewicht, wie das Produkt aus Allylchlorid, darzustellen; und nach der weiteren, noch nicht vollendeten, Untersuchung des Produktes scheint dasselbe wenig von dem isomeren Chlorhydrin zu enthalten[4]).

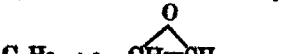
Es ist oben entwickelt worden, dass der Grund der Beschützung von an Kohlenstoff gebundenem Sauerstoff durch

[1]) C. B. 68, II, 409.

[2]) Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind begonnen.

[3]) Compt. rend. 81, 729. Dieser Chemiker hat früher (Z. Ch. 13, 423) Brom- und Jodwasserstoff zu Propylenoxyd addirt, ohne die Produkte weiter zu untersuchen.

[4]) Ich meine, dass man nicht berechtigt ist, diese Regel ohne weiteres auf alle Alkylenoxyde anzuwenden. Mit Oxyden vom Typus



$C_nH_{2n+1}—CH—CH_2$

fallen die Entropieverhältnisse (vgl. Kablukow, Ber. 21, 179 c) mit dem Vorgang nach obiger Regel zusammen, es ist aber Kohlenstoff ein so

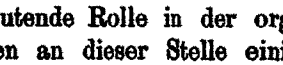
negative Radicale in dem plastischen Charakter des Kohlenstoffs zu suchen ist, indem das Element dadurch als nichtmetallisches Atom fungirt. Von dieser Ansicht aus ist die geläufige Annahme der gleichen Protection gegenüber Elementen oder Radicale, die sich positiv gegen Sauerstoff verhalten, unhaltbar. In der That, zeigt das Verhalten von Lactonen gegen Halogenwasserstoff und Ammoniak die Richtigkeit dieser Erklärung. Während der Lactonsauerstoff im Butyrolacton gegen Ersatz durch Chlor geschützt ist, und die Addition daher zur Bildung von Chlorbuttersäure führt, findet mit Ammoniak die Bildung von Säureamid statt; es wird demnach der Sauerstoff durch die positivere Amidgruppe ersetzt (Regel IX).[1])

Bei den vorangehenden Betrachtungen ist stets angenommen, dass die entstandenen Reactionsproducte das letzte Gleich-

plastisches Element, dass die Oxyde desselben, je nach dem Charakter des betreffenden Kohlenwasserstoffradicals, in ihrem Verhalten den Oxyden von stark negativen bis zu stark positiven Elementen sich anreihen können. Wie die anorganischen Säureanhydride sich leicht und unter Wärmeentwicklung mit Wasser verbinden, so verhalten sich die organischen einbasischen Anhydride der niederen Reihen sowie die Glycidsäure; mit Zunahme der Positivität des Kohlenstoffatoms nimmt die Beständigkeit bei organischen Oxyden zu, gerade wie bei den Elementen die Oxyde von den Grenzurstoffen sich gegen Wasser stabil verhalten. Aus der schönen Untersuchung von Eltekow (Ber. 16, 395) geht hervor, dass bei genügender Positivität des Kohlenstoffs, wie dies bei Oxyden der Fall ist, die ein tertiäres Kohlenwasserstoffradical enthalten, wieder leicht Wasseraufnahme stattfindet, und zwar um so leichter und mit zunehmender Wärmeentbindung, je relativ positiver die an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffe sind. Genau dieses Verhältniss kommt bekanntlich bei den metallischen Oxyden zum Vorschein. Da die metallischen weit leichter als die nichtmetallischen Oxyde, und unter bedeutender Entropievermehrung mit Halogenwasserstoffen sich verbinden, so ist es keineswegs unwahrscheinlich, dass z. B. Isobutylenoxyd und Salzsäure sich zu $(CH_3)_2-CCl-CH_2OH$ verbinden. Soweit bekannt, findet eine solche Umkehrung der Austauschfähigkeit bei normalen und sekundären Kohlenwasserstoffradicalen nicht statt. Ist diese Ansicht richtig, so sollten sich die tertiären Carbinole leichter, als die primären oder sekundären derselben Reihe mit Halogenwasserstoff direct umsetzen, und die oben besprochene Zersetzung des Aethyltrimethylcarbonäther wäre daher ohne Annahme einer vorherigen Bildung von Isobutylen verständlich. Eine Untersuchung zur Entscheidung dieser Fragen ist angefangen.

[1]) Die Einwirkung von Ammoniak auf Glycidsäure führt daher zu $CH_2OH-CHNH_2-COOH$. Versuche zum Beweis dieser Constitution sind im Gange.

gewichtsverhältniss darstellen, dass also dieselben nicht weiter dem Einfluss einer fremden Kraft unterliegen. Ist dies aber nicht der Fall, so kann dadurch der Verlauf der Reaction von Anfang an verändert werden, denn jedes chemische System muss nach dem möglichst grössten Entropiezustande streben (Regel X). Es handelt sich hier um eine Erscheinung, die sicherlich eine bedeutende Rolle in der organischen Chemie spielt, und es seien an dieser Stelle einige Beispiele angeführt. Nach Regel VII müssen die Methylenwasserstoffe des Methyläthylketons entschieden reactionsfähiger sein, als die des an Carbonyl gebundenen Methyls, und in der That sind es diese Wasserstoffatome, die von Chlor oder Benzaldehyd angegriffen werden. Nach dieser Analogie sollte die von Claisen und Ehrhardt[1]) untersuchte Einwirkung von Essigester auf obiges Keton zur Bildung von



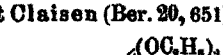
führen, aber eine Verbindung dieser Struktur ist auf andere Weise[2]) gewonnen worden und stellt einen verschiedenen Körper dar; demgemäss kann die Claisen'sche Verbindung nur die Constitution $H_3C—CO—CH_2—CO—C_3H_5$ besitzen. Wie ist eine solche Ausnahme von der Substitutionsregel zu erklären? Die Bildung solcher Diketone vermittelst Natriumäthylats ist eine Folge der dadurch erreichten grösseren Neutralisation des Natriums, demnach wird die Bildung desjenigen Produktes bevorzugt, welches am meisten die Alkalinität des Metalls aufhebt[3]). Nun

---

[1]) Ber. 22, 1014.

[2]) Dunstan und Dymond, Chem. Soc. Journ. 59, 427; A. und C. Combes, Bull. [3] 7, 785.

[3]) Man könnte mit Claisen (Ber. 20, 651) annehmen, dass zunächst



sich bildet, und die Condensation daher zwischen diesem Körper und dem Keton verläuft. Ich halte indessen die Claisen'sche Erklärung der Natriumacetessigestersynthese nicht allein für experimentell unbegründet, sondern für unwahrscheinlich, da bis jetzt kein Beweis vorliegt, dass Essigester wirklich ein solches Additionsprodukt liefern kann. Die Thatsache, dass Benzaldehyd und Oxalester solche Derivate geben, ist

weiss man, dass vom theoretischen Standpunkte aus $H_3C—CO—CH_2—CO—CH_2—CH_3$ entschieden saurer ist als

$$H_3C—CO—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CO—CH_3,$$

und wenn die Bildung des Natriumderivates der ersten Verbindung dem Zustande der grössten Entropie entspricht, so kann die Reaction nach dieser Richtung gehen.

Bekanntlich hat Faworsky[1]) gezeigt, dass die Alkine-2 durch Erhitzen mit Natrium in Alkine-1 verwandelt werden.

---

kein Beweis für die Existenz eines Essigesterderivats, denn das Carbonyl in letzterer Verbindung ist (nach Regel VI) bei weitem nicht so additionsfähig, als das der ersten beiden Körper. Weiter ist die Bildung von Natriumoxalessigester kein Beweis für die obige Claisen'sche Auffassung, denn die Einwirkung von

$$C\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown\!\!\diagdown (OC_2H_5)_2\end{matrix} —COOC_2H_5$$

auf Essigester ist wahrscheinlicher durch vorangehende Aldolisirung zu erklären:

$$C\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown\!\!\diagdown (OC_2H_5)_2\end{matrix} —COOC_2H_5 + H_3C—COOC_2H_5$$

$$= C\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown (OC_2H_5)_2\end{matrix} —C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} —CH_2—COOC_2H_5.$$

Dieser Additionskörper zerfällt in bekannter Weise in Alkohol, und, indem das Metall durch Uebergang an den negativsten Sauerstoff sich besser neutralisirt, in Natriumoxalessigester. Nicht verständlicher ist die Bildung von Benzalaceton aus

$$H_5C_6—CH\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$$

und Aceton, denn die angenommene Zwischenphase $H_5C_6—CH—ONa—CH_2—CO—CH_3$ muss sich nur bilden, um sofort, wenigstens zum grösseren Theil, in Benzalaceton und Natriumäthylat zu zerfallen. Solche doppelte Umsetzungen, die Claisen bei seiner Erklärung annimmt, sind ohne Analogie in der organischen Chemie, während die Auffassung dieser Reactionen als Aldolisirungsvorgang (Michael, dies. Journ. [2] 37, 483) von theoretischem und experimentellem Standpunkt aus verständlich ist. Es ist daher die häufig gemachte Behauptung, dass die Stellung des Natriums im Natriumacetessigester durch die Claisen'schen Erklärung bewiesen ist, ohne Begründung.

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 417.

Diese Umsetzung, die als Folge des Neutralisationsbestrebens von Natrium und der Additionsfähigkeit des ungesättigten Kohlenstoffs für Wasserstoff anzusehen ist, wurde von Behal[1]) beim Octin-2 ausgeführt, und gleichzeitig die theoretisch sehr interessante Beobachtung gemacht, dass bei 108° die Ueberführung in Octin-1 zum Theil stattfindet, ohne dass mehr als eine Spur des Natriumderivats sich bildet. Es hat also die Verwandtschaft des Natriums eine chemische Umwandlung unter Bedingungen bewirkt, welche die Bildung des Natriumderivats nicht zulassen, und demnach muss man annehmen, dass die chemische Anziehung der Atome in einem gesättigten Moleküle, vor der Spaltung desselben, zur Wirkung kommen kann.

Es kommt auch der Fall vor, wodurch die wirkliche, relative Leichtigkeit der Substitutionen bei homologen Körpern verschleiert wird. Es können sich aus zwei solchen Derivaten zunächst vollkommen analoge Verbindungen bilden, dann aber ist es bei einem desselben möglich, dass eine weitere Zersetzung stattfindet, während eine ähnliche Zersetzung beim zweiten Produkt nicht vor sich gehen kann. Im Fall, dass diese weitere Spaltung eine Entropievermehrung darstellt, ist es offenbar möglich, dass dadurch eine Umkehrung der Bildungsleichtigkeit der Verbindungen bedingt sein könne. Diese Abhängigkeit des ersten Stadiums des Verlaufs einer organischen Reaction von dem Entropiemaximum des Gesammtresultats ist eine Erscheinung, die das grösste Interesse verdient, und sie weist darauf hin, dass die chemische Energie in seinen Entropiestreben fast mit dem menschlichen Bewusstsein zu vergleichen ist.

Mit dem Ausdruck „Trägheit der Kohlenstoffbindung" hat van't Hoff[2]) das langsame Fortschreiten von organischen Reactionen bezeichnen wollen, eine Erscheinung, die nach Arrhenius und Ostwald als Folge der elektrolytischen Nichtdissociirbarkeit organischer Körper aufzufassen ist. Dieser Ausdruck ist nicht glücklich gewählt; denn es handelt sich hier nicht um eine festgestellte Eigenschaft des Kohlenstoffs; vielmehr kommt

[1]) Bull. 50, 629.
[2]) Ansichten II, 244.

mit genügender Negativität des Elements der Kohlenstoffbindung eine ausserordentliche Spaltbarkeit hinzu, und der Reactionsfähigkeit der Derivate eines solchen Kohlenstoffs steht die von ähnlichen Derivaten anderer Nichtmetalle zur Seite. Die leichte Umsetzung gewisser Säurechloride mit Wasser ist durch die Entropievermehrung bedingt, und da die Grösse derselben mit Zunahme der Negativität des Kohlenstoffs zunimmt, so muss auch die Umtauschleichtigkeit dem entsprechend wachsen; dagegen vermindert sie sich mit Abnahme dieser Negativität. In dem Uebergang von relativ-negativem zu relativ-positivem Kohlenstoff[1]) muss ein Polaritätszustand existiren, bei welchem die Entropiedifferenz zwischen Chlorid oder Carbinol sehr gering ist, und bei einem solchen Körper ist daher die Umsetzungsleichtigkeit auch gering. Ferner, müssen umkehrbare Reactionen bei solchen Körpern schwierig und langsam vor sich gehen. Bei solchen Körpern muss auch der Einfluss der Masse eine sehr bedeutende Rolle spielen, da die die Reaction veranlassenden chemischen Verwandtschaftsunterschiede gering sind. Dies ist ein Bild von dem relativ positiven Kohlenstoff, denn hier hat man einen Stoff, bei dem, wie aus der thermischen Untersuchung hervorgeht, die relativen Verwandtschaften zu Hydroxyl und Chlor verhältnissmässig nur wenig auseinanderfallen. Da die metallischen Atome vollkommener von Chlor als von Hydroxyl neutralisirt sind, so findet eine Umkehrung der Wärmetönungsverhältnisse statt, und zwar je positiver das Metall des Hydroxyds ist, desto leichter muss dasselbe in Chlorid überführbar sein.[2]) Es kann indessen, nach den herrschenden Ansichten über den Einfluss der Masse, so positiv auch das Metall sein mag, doch nicht zum vollkommenen Austausch kommen, solange das Chlorid im reagirenden System bleibt, und das Gleichgewichtsverhältniss muss ein dynamisches System von viel Chlorid und Wasser, neben wenig Hydroxyd und Salzsäure darstellen, und zwar müssen die relativen Mengen derselben von den Verwandtschafts- resp. Entropieverhältnissen und

[1]) Dass dieser Kohlenstoff wirklich sich positiv zu Wasserstoff verhält, ist unwahrscheinlich. Es handelt sich hier nicht um die Polarität des Elements, sondern um die des Kohlenstoffradicals.

[2]) Nicht die Umsetzung selbst, sondern der Grad der Leichtigkeit derselben ist durch diese Verhältnisse bedingt.

von der Masse des anwesenden Wassers abhängen. Die Lösung von Kaliumchlorid in Wasser muss auch ein ähnliches dynamisches, wenig Kaliumhydroxyd und Salzsäure enthaltendes System darstellen, deren Mengen mit Wasserzunahme sich vermehren. Die Idee aber, dass eine wässrige Lösung von Salzsäure, oder von Kaliumhydroxyd ein stabiles chemisches System repräsentirt, widerstreitet unserer ganzen chemischen Erfahrung, und fortwährender Austausch der Wasserstoffatome der Säure, oder des Hydrats und die des Wassers muss in einer solchen Lösung angenommen werden. Es kann sich demnach bei der Auflösung von Kaliumchlorid in Wasser nicht allein um einen gewissen Grad von hydrolytischer Spaltung handeln, sondern die entstandenen Salzsäure- und Kaliumhydroxydmoleküle müssen auch ihre Wasserstoffatome mit denen des Wassers umtauschen. Denkt man sich die Masse des Wassers im Vergleich zur Salzsäure genügend gross, so dass in jeder chemischen Zeiteinheit die Umsetzung sämmtlicher Moleküle von Salzsäure vor sich geht, so könnte eine solche Lösung die gleiche dynamische Wirkung ausüben, als ob der Wasserstoff und das Chlor getrennt existirten, demnach im Ionenzustande wären, und wenn eine fremde Kraft auf eine wässrige Lösung von Salzsäure einwirkt, so müssen es die im Austausch befindlichen Moleküle sein, die am leichtesten angreifbar sind.

Man gelangt mittelst der Berthollet'schen Hypothese zu folgender Auffassung: **Ein Elektrolyt ist eine Substanz, die in Lösung sofort mit dem Lösungsmittel, mehr oder weniger leicht, doppelte, umkehrbare Umsetzungen erleidet.**[1])

Eine Frage, die öfters bei diesen Betrachtungen auftreten wird, ist die relative Positivität und Negativität von anor-

---

[1]) Es muss hier von der weiteren Entwicklung dieser Hypothese abgesehen werden. Dieselbe gewährt eine Erklärung von Thatsachen, die vom Standpunkt der Ionenhypothese schwer verständlich sind, wie z. B. die Resultate der Elektrolyse von verdünnten und concentrirten Säurelösungen, und die Bildung von Metallhydroxyden durch Einwirkung gewisser Metalle auf Lösungen von neutralen Salzen. Unterwirft man eine Lösung von Salzsäure in viel Wasser der Wirkung eines elektrischen Stroms, so müssen die in Umsetzung befindlichen Wasserstoffatome und

ganischen und organischen Radicalen unter einander; einige der ersteren Radicale werden hier tabellarisch geordnet, und zwar in jeder Reihe mit abnehmender Negativität nach unten:

SH	SO_3H	NO_2	PO_3H
OH	SO_2	NO	PO_2
NH_2	SO_2H	NOH	PO_2H
PH_2	SO	NHOH	PH_2
	SH	NH_2	

Nur für zwei dieser Radicale ist die Auffassung, in welchem Grade sie negativ sind, in Frage, nämlich SO_3H und NH_2. Die Unsicherheit in Betreff des ersten Radicals rührt daher, dass Beilstein und Wiegand[1]) bei der Addition von Kaliumsulfit zu Crotonsäure eine Sulfobuttersäure erhielten, und, da die Salze derselben eine grössere Aehnlichkeit mit denen der α- als der β-Sulfobuttersäure zeigten, liessen sie im Zweifel, ob hierbei ein α- oder β-Derivat entsteht. Diese Versuche wurden wiederholt, und die entstehende Sulfobuttersäure erwies sich verschieden von der α-Säure und durch ihr Verhalten als β-Verbindung.[2])

Seit der Untersuchung von Ostwald[3]) über die Leitfähigkeit der Amidosäuren gilt das Radical NH_2 als positiv gegenüber Wasserstoff; aber ein solcher Schluss steht im directen Gegensatz zu dem Verhalten von Ammoniak bei der Addition zu ungesättigten organischen Verbindungen. Bei solchen Reactionen findet man, dass NH_2 sich stets zu den positivsten,

---

Hydroxyle des Wassers geladen werden, da die völlige doppelte Umsetzung der Säuremoleküle durch die Masse des Wassers bedingt ist, und daher eine bedeutende Verwandtschaft für die Elemente der Säure im System vorhanden sein muss. Hat man dagegen viel Säure und wenig Wasser, so muss die entgegengesetzte Erscheinung stattfinden, daher Chlor und Wasserstoff auftreten; denn in diesem Fall ist es die Masse der Säure, welche dem Laden der Elemente des Wassers im Weg steht. Eine hydrolytische Spaltung in Säure und Base, neben der Ionenspaltung, in der wässrigen Lösung neutraler Salze hat Jahn (Central-Blatt, 69, I, 481) angenommen, und diese Annahme ist wohl zum Verständniss der betreffenden Erscheinungen unerlässlich.

[1]) Ber. 18, 483, Lehrbuch (3. Aufl.) I, 903.

[2]) Diese Versuche sind vor 6 Jahren angestellt. In der letzten Zeit (Ber. 31, 1863) ist auch bewiesen worden, dass die Addition von Sulfit zu Allylalkohol zu einem β-Derivat führt.

[3]) Zeitschr. phys. Chem. III, 189; Lehrb. 1. Aufl. II, 884.

Wasserstoff zu den negativsten der ungesättigten Atome addirt. Zur Erläuterung kann die Bildung der β-Amidopropionsäure aus Acrylsäure und Ammoniak, oder die von Aldehydammoniak aus Aldehyd und Ammoniak angeführt werden; und es lässt sich aus diesen Resultaten eigentlich kein anderer Schluss ziehen, als dass NH_2 im freien Zustand negativ gegen Wasserstoff ist. Dieser Gegensatz zu dem Schluss von Ostwald ist aber mehr scheinbar als wirklich, und es ist wohl unstatthaft, einen solchen Schluss aus der Leitfähigkeit der Amidoessigsäure zu ziehen, denn, wie Erlenmeyer[1]) gezeigt hat, handelt es sich bei dem Glycocoll überhaupt nicht um eine Säure, sondern um eine salzartige Verbindung.[2]) Trotzdem kann man nicht zweifeln, dass die Amidoessigsäure eine etwas schwächere Säure als Essigsäure ist, denn sonst wäre die Bildung eines beständigen Acetats derselben unverständlich. Man hat hier wieder ein Beispiel, wie die Stellungen der Atome eines Radicals entscheiden können, ob dasselbe als positiv oder negativ auftreten wird. In der Amidoessigsäure übertreffen die zwei Wasserstoffatome in der sechsten Stellung gegenüber Hydroxylwasserstoff die negative Wirkung von einem Stickstoffatom in der fünften Stellung, und zwar deshalb, weil kein sehr grosser Unterschied zwischen dem relativen Einfluss von Atomen in diesen beiden Stellungen existirt, während bei den Additionen es sich um die Wirkung von einem direct gebundenen Stickstoff- und zwei indirect gebundenen Wasserstoffatomen handelt, und der relative Unterschied in diesem Fall offenbar bedeutend zu Gunsten des Einflusses von Stickstoff hervortreten muss. Man weiss allerdings, dass drei an Kohlenstoff direct gebundene Wassserstoffatome die Negativität des Kohlenstoffs in der zweiten Stellung überwiegen, aber Kohlenstoff ist im Vergleich zu Stickstoff ein weit weniger negatives Element, und dass selbst drei Wasserstoffe ein verhältnissmässig so schwach positives Radical

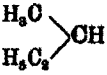
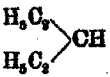
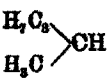
---

[1]) Ann. Chem. 176, 349.

[2]) Nach Ostwald soll das Glycocoll eine äusserst schwache Säure sein. Da die Einführung von Acetyl oder Benzoyl in die Amidogruppe die basischen Eigenschaften so sehr abschwächt, so können die Acetur- und die Hippursäure nicht als Salze, sondern als freie Säuren existiren. Bei diesen Säuren kommt die Acidität derart zur Geltung, dass nach Ostwald (das.) sie sogar stärker als die Ameisensäure sind.

wie freies Methyl veranlassen, macht die Negativität von freiem NH_2 schon von theoretischem Standpunkt aus nicht sehr plausibel.

Die folgende Tabelle stellt die am häufigsten vorkommenden Alkyle dar, und zwar mit zunehmender Positivität.[1])

H_3C	$H_{13}C_6-CH_2$	$(H_3C)_2=CH$	
H_3C-CH_2	$H_{11}C_5-CH_2$		
$H_5C_2-CH_2$	$H_{15}C_7-CH_2$		
$H_7C_3-CH_2$	$H_9C_4-CH_2$		

Bei dem Uebergang von Methyl zum Aethyl nimmt die Positivität des ungesättigten Kohlenstoffs sehr bedeutend zu, denn es werden drei Wasserstoffatome in die sehr wichtige dritte Stelle eingeführt, und diese relative Vermehrung überwiegt bei weitem nicht allein die von Methyl in jeder andern Stellung, sondern sogar den Gesammteinfluss von allen andern Bestandtheilen einer normalen Kette. Die Positivität des ungesättigten Kohlenstoffs nimmt bis zum Butyl regelrecht zu, bei den drei nächstfolgenden Gliedern kommen $\overset{5}{C}H_3$, $\overset{6}{C}H_3$ und $\overset{7\,8}{C}H_3$ ins Spiel, und da das erste Methyl offenbar den grössten positiven Einfluss besitzt, so muss Pentyl positiver als Hexyl und Heptyl sein; aus demselben Grund sind, wie oben auseinandergesetzt wurde, die normale Butter- und die Valeriansäure in Acidität der Propionsäure überlegen. Dem Einfluss von sechs Wasserstoffatomen in der dritten Stellung ist es zuzuschreiben, dass Isopropyl positiver als jedes primäre normale Alkyl ist, so lang auch die Kette sein mag.

Bei den sekundären Radicalen verdient besonders die Reihenfolge von Diäthylmethyl und Propylmethylmethyl Aufmerksamkeit, denn auch hier spricht das räumliche Verhältniss das entscheidende Wort. Zergliedert man die beiden Radicale $H_3C-CH_2-CH_2-\overset{\beta}{C}H-\overset{\alpha}{C}H_3$ und $H_3C-CH_2-CH-\overset{\beta}{C}H_2-$

[1]) Die nicht aufgelösten Alkyle sind sämmtlich normal. Die grössere Positivität von C_5H_{11} gegenüber C_3H_{17} wird aus der grösseren Acidität von Capron- gegenüber Propionsäure hergeleitet.

$\overset{\alpha}{C}H_3$, mit Rücksicht auf den Gesammteinfluss der sämmtlichen Atome, und eliminirt dann diejenigen Atome, die man gleichwerthig annehmen darf, so erhält man folgendes Resultat:

$$\overset{\beta}{C}=\overset{4}{C}+\overset{5}{H}_3+\overset{3}{H}$$
$$\overset{\gamma}{C}=\overset{3}{C}+\overset{4}{H}_3+\overset{4}{H}.$$

Ein Blick auf diese Verhältnisse zeigt, dass der ungesättigte Kohlenstoff des Propylmethylmethyls an Positivität dem des Diäthylmethyls überlegen sein muss; denn im ersten Fall kommen die vier Wasserstoffe in wichtige Stellungen und Kohlenstoff in eine untergeordnete, während im letzten Fall das Verhältniss gerade das umgekehrte ist. Es wird weiter unten gezeigt, dass ähnliche Verhältnisse, wie sie bei diesem Beispiele vorkommen, eine nicht untergeordnete Rolle bei organischen Reactionen spielen können.

Die wichtigsten der negativen organischen Radicale sind unten mit abnehmender Negativität tabellarisch zusammengefasst, mit der Einschränkung indessen, dass die Glieder der Halogenreihe nur unter sich vergleichbar sind.

$-CO-COOH$	$-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$-CCl_3$
$-CHO$	$-COOH$	$-CHCl_2$
$-CO-CH_3$	$-COOCH_3$	$-CH_2Cl$
$-CO-CH_2-CH_3$	$-COOC_2H_5$	$-CH_2Br$
$-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	$-CH_2OH$	$-CH_2J$
$-CO-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}$	$-CH_2-COOH$	
	$-CH_2-CH_2OH$	

In dieser Zusammenreihung fällt die geringe Negativität des Carboxyls und die der Alkylderivate desselben am meisten auf. Ich habe früher[1]) zum Verständniss des relativ geringen Werthes von Carbalkyloxyl hervorgehoben, dass die Ursache vielleicht in einer räumlichen Annäherung der Wasserstoffatome des Alkyls zum ungesättigten Kohlenstoffe liegen dürfte, glaube aber indessen, dass eine genügende Erklärung darin kaum zu finden ist, und dass die Frage eigentlich auf die geringe Acidität der Kohlensäure zurückzuführen ist. In der Kohlensäure sind allerdings die beiden Wasserstoffatome in der 1—5-Stellung

[1]) Amer. Chem. Journ. 14, 542.

zu einander, aber man hat nur die Constitution derselben mit der der Essigsäure zu vergleichen, also $-\overset{6}{O}\overset{5}{H}$ durch $\overset{4}{C}\overset{5}{H_3}$ ersetzt zu denken, um zu erkennen, dass dieses Verhältniss nicht genügt, um die auffallend geringen Säureeigenschaften der Kohlensäure zu erklären. Es sind allerdings die räumlichen Verhältnisse von zwei an denselben Kohlenstoff gebundenen Hydroxylen sehr von denen verschieden, die eintreten, wenn dieselben an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen, aber dieser Gegenstand ist bis jetzt zu wenig erforscht, um darin eine Erklärung für die geringe Acidität der Kohlensäure zu finden.

Es ist bisher nur von Reactionen in der Fettreihe die Rede gewesen, aber die besprochenen Regeln lassen sich in der aromatischen Reihe ebenfalls anwenden. Zuerst muss die alte, längst unhaltbare Gewohnheit, die Benzol- und die Alkanreactionen mit einander zu vergleichen, bei Seite geschafft werden. Es liegt auf der Hand, dass die Erkenntniss der durch Ringbildung bedingten Eigenthümlichkeiten, und des Einflusses des Ringschliessens, bei den ungesättigten Benzolderivaten nicht aus dem Vergleich derselben mit gesättigten, sondern mit ungesättigten Fettverbindungen hervorgehen wird. Die Wegnahme von Wasserstoff von zwei verbundenen, gesättigten Kohlenstoffatomen bewirkt erstens, dass Halogen oder, negative Radicale welche ebenfalls an diesem Kohlenstoff haften, eine ungleiche Erhöhung der Affinität zu demselben aufweisen; zweitens, dass damit verbundener Wasserstoff eine Lockerung erfährt (Regel II), und zuletzt, dass Eigenschaften zum Vorschein kommen, die man bei Fettverbindungen als die des Ungesättigtseins bezeichnet. In Betreff der Vermehrung der Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Halogen durch Eintritt des ungesättigten Zustandes, ist die chemische Litteratur so reich an Beweisen, dass dieses Verhältniss zu den sicherst gestellten in der Chemie gehört.[1]) Die Reactionszunahme der Wasserstoffatome spielt

[1]) Es ist sehr zweifelhaft, ob man Halogen, welches an den ungesättigten Kohlenstoff einer Fettverbindung gebunden ist, jemals direct substituirt hat. Die wenigen Fälle, wo dies scheinbar bei verhältnissmässig niedriger Temperatur geschehen ist, beruhen, wie später bewiesen wird, auf Anwendung von Reagentien, wie Quecksilbersalzen, die eine Addition erleichtern. Die

bei den ungesättigten Fettderivaten nur eine untergeordnete Rolle, denn das Additionsvermögen bei diesen Verbindungen ist so gross, dass meistens Reagentien nicht substituirend, sondern addirend wirken. Vergleicht man diese Eigenschaften mit denen der Benzolderivate, so ist klar, dass Halogen oder negative Radicale im Benzolkern nur die Festigkeit aufweisen, welche dem an ungesättigten Kohlenstoffatom gebundenen eigen ist. Dagegen kommt bei der Additionsfähigkeit des Kerns der wahre Einfluss der Ringbildung zur Geltung, denn bekanntlich ist dieselbe, im Vergleich mit den entsprechenden Alkylenderivaten, sehr untergeordnet. Allein auf diese Differenz sind die Eigenthümlichkeiten in den Eigenschaften, die man unter „aromatisch" zu verstehen pflegt, zurückführbar. Die leichte Substitutionsfähigkeit ist eine Folge der Lockerung des Wasserstoffs vom Kohlenstoff durch Eintritt des ungesättigten Zustandes (Regel II), verbunden mit der geringen Tendenz dieser Kohlenstoffatome, in den gesättigten Zustand überzugehen. Man pflegt solche Reactionen als wahre Substitutionsvorgänge anzusehen; indessen sind sie solche höchstens bei der Halogensubstitution[1]), denn die Einführung von negativen Radicalen ist nur, wie früher[2]) hervorgehoben wurde, mit der Annahme verständlich, dass es sich um eine Addition eines Kernwasserstoffs zu dem ungesättigten Atome des Substituenten, welches die grösste Affinität dazu besitzt, und ein Zusammenfügen des Kernkohlenstoffs mit dem an obiges Atom gebundenen Grundstoff handelt. Die Beständigkeit

theoretischen Folgerungen, die von Zeit zu Zeit auftauchen und auf den vermeintlichen Austausch von an ungesättigten Kohlenstoff gebundenen Atomen oder Radicalen sich gründen, sind sämmtlich zu verwerfen; denn es handelt sich entweder um Additionserscheinungen oder um unrichtige Constitutionen der Urkörper. Dieser Gegenstand findet im speciellen Theil eingehende Behandlung.

[1]) Ob die von Armstrong (Chem. Soc. Journ. 51, 261) angenommene Erklärung durch Addition von Halogen zu dem ungesättigten Kohlenstoff und nachherige Abspaltung von Halogenwasserstoff richtig ist, lässt sich nicht entscheiden. Möglich ist es allerdings, dass die durch starke Additionsfähigkeit gekennzeichneten Halogene auf diese Weise wirken, aber es liegt bis jetzt keine Thatsache vor, die zu dieser Auffassung zwingt.

[2]) Michael, Ber. 29, 1795. Die eingehende Begründung dieser Hypothese findet sich im speciellen Theil der Arbeit. Nef (Ann. Chem. 298, 229) und Brühl (Zeitschr. phys. Chem. 25, 644) haben später die gleichen Betrachtungen angestellt.

des Phenols, trotz seines an ungesättigten Kohlenstoff gebundenen Hydroxyls, ist ebenfalls grösstentheils eine Folge der geringen Additionsfähigkeit. Da Claisen und W. Wislicenus die Zunahme der Beständigkeit solcher Carbinole in der Fettreihe mit Negativitätsvermehrung des ungesättigten Kohlenstoffs bewiesen haben, so muss die Negativität des Kerns schon diese Tendenz begünstigen; es wurde aber oben gezeigt, dass die Enolisirung von Carbonyl durch eine relativ grössere Abnahme der Verwandtschaft des Wasserstoffs zu Kohlenstoff als zum Carbonylsauerstoff bedingt wird, und Phenol erfüllt schon diese Bedingungen vollkommen, denn der Uebergang von Hydroxylwasserstoff ist bei der geringen Additionscapacität der Kernkohlenstoffe unmöglich.

Es sind noch zwei eigenthümliche Erscheinungen bei den Benzolderivaten in Betracht zu ziehen. Allgemein wird angenommen, dass Phenyl ein ziemlich negatives Radical ist, und dass die Einführung desselben an Stelle von Wasserstoff einer Fettverbindung das Negativisiren der übrigen Atome des Moleküls veranlasst. Geht man von einem Kernkohlenstoff aus, so ist diese Annahme für solche Atome einer Seitenkette, die in der α- und β-Stellung zu jenem stehen, unbedingt richtig und wohl auch für ein direct an diesen Kohlenstoff verbundenes Element; dagegen kann man mit Bestimmtheit angeben, dass dieser negative Einfluss bedeutend weniger auf das direct, als auf die indirect gebundenen Atome zur Geltung kommt. Ist nun ein Atom direct an Wasserstoff gebunden, während ein damit verbundenes Atom des nämlichen Elements anstatt an Wasserstoff an ein Phenyl gelagert ist, so bewirkt diese Verschiedenheit in dem negativen Einfluss des Phenyls, dass das direct gebundene Atom relativ positiv zu dem indirect gebundenen wird, daher gerade als ob Phenyl ein schwach positives Radical wäre.

Zur Erklärung eines solchen Verhältnisses kann man annehmen, dass die räumliche Nähe der Kernwasserstoffe zu dem direct gebundenen Atom durchschnittlich geringer ist, als zu den indirect gebundenen Atomen, während bei den negativen Kernkohlenstoffen das räumliche Verhältniss gerade umgekehrt liegt.

Der letzte Punkt betrifft das Geheimniss der Bindungen

im Kern. Die Vorstellung, die mir am meisten den vorhandenen Thatsachen zu entsprechen scheint, ist folgende: Die an jedem Kohlenstoffatome übrig bleibende Affinität ist zum grösseren Theil durch verstärkte Selbstsättigung gegen andere Kohlenstoffe im Kern verbraucht, und zwar handelt es sich nicht allein um die Existenz von drei Paaren Kohlenstoffatome mit Aethylenbindung, sondern ein Theil der noch freien Energie der Kohlenstoffe wird durch die Verwandtschaft von diesen Atomen in der Parastellung zu einander neutralisirt, wodurch die relativ geringe Additionsfähigkeit des Benzols erklärt wird. Bei der Aufhebung von einer der Aethylenbindungen werden die Paraverhältnisse bei vier Kohlenstoffen gestört; auch die zwei letzten können offenbar nicht bestehen, sondern es muss eine Bindungsumlagerung stattfinden, indem zwei Paare verbundener Kohlenstoffatome mit den Eigenschaften des Aethylenkohlenstoffs entstehen. Die einfachste Erklärung dieser Beziehungen liegt in der Annahme, dass durch Ringbildung die Paraatome in eine solche räumliche Annäherung zu einander kommen, um eine geringere Anziehung als Atome in der 1—2-, und eine grössere als solche in der 1—3-Stellung bei Fettverbindungen auf einander auszuüben.

Specieller Theil.

1. Polymerisation durch Aneinanderlagerung ungesättigter Kohlenstoffatome.

Im Fall die Erscheinung ohne Betheiligung einer fremden chemischen Kraft vor sich geht, kann die Ursache derselben nur eine directe Folge der Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Kohlenstoff sein, und die leitenden Gesetzmässigkeiten lassen sich durch Anwendung von Regel I erkennen, verbunden mit der Thatsache, dass durch gleichzeitige Negativirung der ungesättigten Kohlenstoffpaare die Verwandtschaft derselben zu Kohlenstoff abnehmen, während durch ungleichartige Polaritätsänderung desselben das Polymerisationsstreben zunehmen muss.

Der Vorgang besteht in diesem Fall in einer Addition von Kohlenstoff zu Kohlenstoff, indem der positivste des einen Systems sich mit dem negativsten Kohlenstoff des zweiten

Systems verbindet; der weitere Verlauf der Sättigung muss von dem Charakter der zwei noch ungesättigten Kohlenstoffatome und von der räumlichen Lagerung derselben abhängen. Sind die Polaritätsunterschiede dieser Kohlenstoffe sehr bedeutend, so können dieselben genügend Anziehung zu einander haben, um die Spannung gegen Vierringbildung zu überwinden, und daher zu einem solchen Ring führen. Andernfalls kann die weitere Sättigung nur unter Mitwirkung eines dritten Moleküls, unter Entstehung eines Sechsrings, geschehen. Es ergiebt sich aus diesen Verhältnissen, dass die Polymerisation solcher ungesättigten Kohlenstoffpaare fast ausschliesslich zur Bildung von Sechsringderivaten führen muss, denn einerseits müssen die ungesättigten Kohlenstoffe eines offnen Trimethylenderivats geringeres Additionsvermögen aufweisen, und die Bildung eines räumlich bevorzugten Fünfrings durch Aufnahme eines Aethylenderivats würde daher weniger leicht als selbstständige Polymerisation des letzten Systems stattfinden; zweitens ist die Bildung eines Sechsrings weit mehr als die eines Acht- oder eines Zehnrings bevorzugt. Da die Leichtigkeit jeder Addition mit der erzielten Neutralisirung der ungesättigten Atome zunimmt, so muss das Polymerisationsvermögen ungesättigter Kohlenstoffpaare mit zunehmendem Polaritätsunterschied sich vermehren und ferner, da die möglichste Neutralisation der ungesättigten Atome in der Hauptsache eintreten muss, so muss es sich mehr oder weniger zum grössten Theil um die Bildung von Derivaten symmetrischer Structur handeln.

Diese Schlüsse stehen mit den Versuchsresultaten in Uebereinstimmung. Es ist bisher nur ein Fall der Vierringbildung bekannt, indem der durch starke Polaritätsunterschiede seiner ungesättigten Kohlenstoffatome charakterisirte Methylenmalonsäureester zum Theil in ein Tetramethylenderivat überführbar ist[1]), und mit dieser Ausnahme ist die Bildung von andern Ringen als eines Sechsrings nicht vorgekommen. Während Acetylen schwierig und erst bei hoher Temperatur polymerisirt wird,

[1]) Haworth und Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 73, 330. Der Vorgang ist nicht aufgeklärt. Es bildet sich zuerst der Paramethylenmalonsäureester, welcher durch alkoholisches Kali in Tetramethylendicarbonsäure übergeht. Die Paraverbindung ist aber nicht Tetramethylentetracarbonsäureester.

geht diese Reaction mit Bromacetylen[1]) oder Propargylsäure[2]) schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, und wenn man die Polaritätsunterschiede der ungesättigten Kohlenstoffe in letzterer Verbindung durch Einführung von Halogen oder Carboxyl abschwächt, so sind die neuen Körper wieder beständiger. So zeigt sym-Dibromacetylen kein merkliches Polymerisationsstreben und ich habe vergebens versucht, aus Jodpropargyl- und Acetylendicarbonsäure polymerisirte Produkte darzustellen. Die gleiche Erscheinung kommt bei den zweifach substituirten Alkylenen vor, indem nur die asymmetrischen Derivate sich polymerisiren.[3]) Auch die von der Hypothese erforderte Bildung von symmetrischen Derivaten wird durch die Erfahrung bestätigt; aus Bromacetylen entsteht sym-Tribrombenzol, aus Propargylsäure die Trimesinsäure, aus Allylen nur Mesitylen.[4]) Es dürfte die Bildung von unsymmetrischen Derivaten im untergeordneten Verhältnisse aus solchen Derivaten, worin die Polaritätsunterschiede der sich polymerisirenden Kohlenstoffe relativ geringer ist, wie z. B. das Aethylmethylacetylen, vorauszusehen sein.

Während die Alkylene und Acetylene eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit selbst in der Hitze zeigen, werden sie verhältnissmässig leicht von gewissen Mitteln, wie Schwefelsäure, polymerisirt. Butlerow[5]), dem man die meisten Aufschlüsse über diesen Vorgang verdankt, glaubte, dass die chemische Structur des Isodibutylens eine directe Vereinigung zweier Isobutylenmoleküle ausschliesst und erklärte die Polymerisation durch vorherige Bildung von t-Butylschwefelsäure und Einwirkung derselben auf Isobutylen, unter Freiwerden von Schwefelsäure. Der Grund, dass Trimethylcarbinol bei der Wasserabspaltung Isodibutylen vermittelst Schwefelsäure liefert, liegt nach diesem Forscher[5]) darin, dass das Carbinol leicht sein Hydroxyl verliert und der Methylenwasserstoff des Isobutylens reactionsfähiger als der Methylwasserstoff des Carbinols ist. Diese

[1]) Sabanejew, Ber. 18, 875 c.

[2]) v. Baeyer, Das. 19, 2185.

[3]) Butlerow, Ann. Chem. 189, 44.

[4]) V. Meyer (Ber. 29, 1397; 30, 1270) hat gezeigt, dass Mesitylen aus Aceton einheitlich ist. Das von Orndorff u. Young (Amer. Chem. Journ. 15, 266) aufgefundene Tetramethylbenzol rührte wohl von bei der Condensation anwesendem Methylalkohol mit dem Mesitylen her.

[5]) Das. S. 65—68.

Auffassung ist nie beanstandet worden; sie scheint mir indessen auf einer Reihe unwahrscheinlicher Annahmen zu beruhen.

Zunächst erhebt sich der Einwand, dass Butlerow die Leichtigkeit der Abspaltung von Wasser aus Trimethylcarbinol mit Austausch des Hydroxyls in seiner Erklärung verwechselt hat. Tertiäres Butyljodid verliert Jodwasserstoff ausserordentlich leicht, aber der directe Ersatz des Halogens erfolgt entsprechend schwer und das gleiche Verhältniss liegt jedenfalls beim Trimethylcarbinol vor, wenn das Hydroxyl durch eine positivere Gruppe ersetzt wird. Aus der Thatsache, dass der Methylenwasserstoff des Isobutylens reactionsfähiger als der Methylenwasserstoff des Carbinols ist, lässt sich nicht, wie Butlerow meint, schliessen, dass eine Wasserabspaltung leichter aus einem Gemisch von Carbinol und Kohlenwasserstoff, als aus dem Carbinol allein stattfindet. Man kann mit Bestimmtheit annehmen, dass die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen; denn im letzten Fall handelt es sich nicht um eine Abspaltung im Molekül, sondern um eine bei tertiären Derivaten stets schwieriger vor sich gehende Substitution.

In Anbetracht von Thatsachen, wie die Bildung von Triisobutylen durch Einwirkung von Zinkoxyd auf t-Butyljodid bei gewöhnlicher Temperatur[1]) und die des Diisobutylens aus t-Butyljodid, Isobutylen und CaO bei 100°[2]), ist die wahrscheinlichste Annahme, dass die Polymerisation durch die Bildung von nascirendem Isobutylen bedingt wird, und im ersten Stadium normale Kohlenstoffbindung bei zwei Molecülen derselben vor sich geht.[3]) Das Zutreten eines dritten Isobutylenmoleküls würde zur Bildung eines Sechsrings führen, aber das auf diese Weise entstehende Hexamethylhexahydrobenzol würde nicht durch Methanabspaltung in ein Benzolderivat

[1]) Dobbins, Chem. Soc. Journ. 37, 239.

[2]) Lermoutoff, Ann. Chem. 196, 118.

[3]) Ich habe früher (dies. Journ. [2] 37, 487) letztere Reaction durch Annahme einer vorherigen Addition zu erklären versucht; angesichts der geringen direkten Reactionsfähigkeit des t-Butyljodids scheint diese Auffassung weniger plausibel. Zum Verständniss der Wirkungsweise der Schwefelsäure kann man zunächst die Bildung von t-Dibutylsulfat annehmen, welches sich direct in Diisobutylen und Schwefelsäure (vgl. Butlerow, S. 69), oder in nascirendes Isobutylen zersetzt. Erstere Ansicht ist wohl einer experimentellen Prüfung fähig.

zerfallen und die Ringbildung ist eine Erscheinung, die mit Ungesättigtsein eng verbunden ist. In Folge der durch Ansammlung von Methyl verursachten Lockerung des mittelständigen Methylenwasserstoffs und Dank dem bekannten Streben jedes Alkylens, eine symmetrische Constitution anzunehmen, findet nun eine Wasserstoffumwanderung statt, und unter geeigneten Bedingungen kann der nascirende Kohlenwasserstoff abermals in ähnlicher Weise mit Isobutylen sich verbinden:

$$2[(H_3C)_2{=}\overset{+}{C}\text{-}\overset{-}{C}H_2] = \begin{matrix}(H_3C)_2{=}C{-}CH_2\\ \quad\quad\quad\

folgt und es sind daher folgende Versuche angestellt worden.[1]) Reines Allylen wurde bei 0° von Schwefelsäure (1,84) aufgenommen und ein Theil der Lösung sofort in eiskaltes Wasser gegossen. Es schied sich kein Mesitylen aus der Lösung ab; auch bei der Behandlung derselben mit Dampf ging es nicht über, aber das Destillat enthielt Aceton in reichlichen Mengen. Der Rest von der Lösung wurde 15 Stunden lang im Eisschrank bei 0° gelassen und eine Portion derselben dann auf dieselbe Weise behandelt; auch bei diesem Versuch wurde keine Mesitylen-, aber reichliche Acetonbildung beobachtet. Es hat daher keine Polymerisation bei dieser Temperatur stattgefunden. Ein weiterer Theil wurde, ohne abzukühlen, zu dem etwa gleichen Volumen Wasser zugefügt und die kalt gewordene Lösung mit Aether extrahirt. Im Auszug konnte weder Mesitylen noch Aceton aufgefunden werden, und bei der Behandlung der wässrigen Lösung mit Dampf gingen nur geringe Mengen von Mesitylen, aber reichlicher Aceton über. Nach diesem Versuch findet unter diesen Bedingungen der Zerfall von dem Sulfat erst bei der Dampfbehandlung statt. Es wurde ein anderer Theil mit etwa einem Viertel des Volumens an Wasser versetzt und die Lösung mit Dampf behandelt, wobei verhältnissmässig viel Mesitylen aufgefunden wurde; weit weniger entstand, wenn die Schwefelsäurelösung vorher auf 100° erhitzt wurde, wohl weil dabei die Bildung von Sulfonsäuren vor sich geht.

Die Bildung von Mesitylen aus Aceton besteht nach Fittig und Schrohe[2]) und Orndorff und Young[3]) zunächst in einer Addition von Schwefelsäure zum Carbonyl und in darauf folgender Wasserabspaltung, wobei das gleiche saure Sulfat, wie bei der Addition von Schwefelsäure zu Allylen, gebildet wird. Die letzten Chemiker erklären den weiteren Fortgang der Polymerisation analog der Butlerow'schen Auffassung; es ist eine solche Auffassung noch weniger, als bei der Isobutylenpolymerisirung haltbar, denn der theilweise Zerfall von Isopropenylsulfat unter den obwaltenden Bedingungen ist nie beobachtet, und ausserdem höchst unwahrscheinlich. Wäre die Butlerow'sche

[1]) Diese Versuche sind gemeinschaftlich mit V. L. Leighton ausgeführt.

[2]) Ber. 8, 18. [3]) Amer. Chem. Journ. 15, 271.

Erklärung richtig, so sollte mit Pseudobutylen und Schwefelsäure eine Polymerisation verhältnissmässig noch leicht stattfinden, während thatsächlich, wie nach obiger Auffassung zu erwarten wäre, nur sehr geringes Streben dazu bei diesem Körper vorkommt. Aus Dimethylacetylen[1]) und Schwefelsäure entsteht zunächst $H_3C-C(OSO_3H)=CH-CH_2$, und da zwei ungesättigte Kohlenstoffatome von bedeutend verschiedener Polarität hier vorkommen, so findet die Polymerisation verhältnissmässig leicht statt.[2])

2. Ueber den Verlauf der Addition bei Fettderivaten.

Markownikoff[3]), welcher zuerst den gegenseitigen Einfluss der Atome im organischen Molekül hervorgehoben hat, fand auch zuerst eine Regelmässigkeit bei den Additionsreactionen. Die Markownikoff'sche Additionsregel, wonach bei der Anlagerung zu unsymmetrischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen das Halogen eines Halogenwasserstoffs an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom tritt, fand eine Erweiterung in den Arbeiten von A. Saytzeff und seinen Schülern[4]), welche zeigten, dass bei zweifach substituirten symmetrischen Alkylmethylalkylene das Halogen sich an das mit dem Methyl verbundene ungesättigte Kohlenstoffatom anlagert. Diese letzte Regel ist scheinbar eine Ausnahme von dem in der Markownikoff'schen enthaltenen Princip; denn es tritt das Halogen zur Seite des Alkylenes, welches sich nach den Structurverhältnissen weniger und nicht „mehr unter dem Einfluss anderer Kohlenstoffatome befindet."[3]) Es wurde schon oben darauf hingewiesen, dass die Saytzeff'sche Regel nicht streng

[1]) Almedingen, Ber. 14, 2073.

[2]) In Anbetracht der Versuche von Fittig und Schrohe ist es unerklärlich, dass unrichtige Auffassungen in den verbreitetsten Lehrbüchern vertreten werden; in dem von Meyer-Jacobson (II, S. 95) z. B. die, dass die Mesitylenbildung aus Allylen auf einer Condensation von Keton beruhe, welches aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff durch Wasseranlagerung entsteht; in dem von Richter (7. Aufl. I, 211) die unglaubliche Angabe, dass Aceton und Schwefelsäure Allylen geben sollen, das sich weiter polymerisirt. Auch ist der vermeintliche directe Uebergang von Allylen in Mesitylen von Hantzsch (Ber. 29, 959) und namentlich von Nef (Ann. Chem. 298, 202) als Stütze für weitgehende Speculationen benutzt worden.

[3]) Ann. Chem. 153, 256. [4]) Das. 179, 296—338.

gültig ist, und dass überhaupt die Aufstellung einer allgemeinen empirschen Regel für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht ausführbar ist.

Die Markownikoff'sche Regel beherrschte längere Zeit das Additionsgebiet und dieselbe fand eine Erweiterung durch die Untersuchungen von Wislicenus und Hemilian[1]), und namentlich durch die Arbeiten von Fittig und seinen Schülern[2]), nach denen bei der Addition zu Säuren von dem Acrylsäuretypus sich α-Halogenderivate bilden sollen. Es ist das Verdienst von Erlenmeyer sen.[3]), bewiesen zu haben, dass in diesen Fällen das Halogen in die β-Stellung zum Carboxyl kommt; aber auch bei diesem Forscher handelte es sich nur um eine neue empirische, für eine gewisse Gruppe einbasischer, ungesättigter Säuren gültige Regel, denn später nimmt Erlenmeyer[4]) als möglich bei der Phenylpropiolsäure an, dass Halogen auch unter Umständen die α-Stellung einnehmen könne; die Regel war übrigens bei vielen zweibasischen ungesättigten Dicarbonsäuren nicht anwendbar. Durch die Arbeiten von mir und meinen Freunden[5]) wurde nachgewiesen, dass die Erlenmeyer'sche Regel auch für die Acetylensäuren haltbar ist, und endlich ist durch Aufstellung der positiv-negativen Hypothese[6]) nicht allein eine Erklärung der Additionsvorgänge, und das Zurückführen derselben auf ein einheitliches Prinzip, sondern auch die Verfolgung der Erscheinung in quantitativer Richtung ermöglicht worden. In der vorliegenden Arbeit werden wichtige Erweiterungen gebracht, indem die Bedingungen, unter denen ein Gemisch von isomeren Additionsprodukten sich bildet, präcisirt sind[7]); auch ist die theoretische Ver-

[1]) Ann. Chem. 174, 322. [2]) Das. 188, 42; 195, 56.

[3]) Ber. 13, 304; vgl. auch A. Michael, dies. Journ. [2] 40, 171. Daher, dass die Arbeit von Erlenmeyer und Marx in keiner Fachzeitschrift veröffentlicht wurde, kam es, dass Freer und ich (dies. Journ. [2] 40, 96) später ohne Kenntniss derselben die Bildung von β-Jodbuttersäure aus Croton-, sowie aber auch aus Allocrotonsäure zeigten.

[4]) Ber. 19, 1936.

[5]) Das. 19, 1378 u. 1381; 20, 550; dies. Journ. [2] 35, 257; 36, 174; 38, 1; 40, 63 und 171.

[6]) Dies. Journ. [2] 37, 524.

[7]) Die Möglichkeit dieses Verhältnisses unter gewissen Bedingungen ist schon früher (dies. Journ. [2] 40, 178, Fussnotiz) hervorgehoben worden.

folgung der Erscheinung bei halogenhaltigen Körpern ermöglicht worden.

3. Die Addition bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Findet nach der Addition keine Structurveränderung des gebildeten Körpers statt, so ist der Verlauf des Vorgangs leicht nach Regel I zu verfolgen; denn nur zwei Factoren kommen in Betracht, und zwar handelt es sich um die Ermittelung der Polaritätsunterschiede der betreffenden ungesättigten Kohlenstoffatome und um die der sich trennenden Theile des Addends. Die Anwendung dieser Factoren auf den Verlauf der Addition ist schon im allgemeinen Theil auseinandergesetzt worden.

Bei den normalen Alkylenen und Acetylenen ist, bei der Anwendung von einem Addenden, dessen Bestandtheile einen bedeutenden Polaritätsunterschied aufweisen, zu erwarten, dass der negative Theil des Addendes mit $\overset{2}{C}$ sich verbinde. Ob dabei nicht etwas von der normalen Verbindung sich bilde, war zu ermitteln. In diesem Sinne wurde die Addition von Jodwasserstoff zu Propylen von neuem untersucht[1]). Diese Addition ist zuerst von Berthelot[2]) ausgeführt, dann von Erlenmeyer[3]) und von Butlerow[4]) genauer untersucht worden. Die beiden letzteren Forscher gewannen als Rohprodukt bei 89° constant siedendes Isopropyljodid; es konnte trotzdem eine kleine Proportion des 13° höher siedenden normalen Propyljodids enthalten. Zur Addition wurde ein Rundkolben, in dessen gut schliessenden Stopfen ein an beiden Enden verschliessbares T-Rohr und ein kleiner Scheidetrichter passten, zunächst gut ausgesaugt, dann mit Propylen gefüllt, der untere Theil in Eis gestellt und bei 0° gesättigter Jodwasserstoff hineingebracht, während das Gefäss in Verbindung mit dem Propylenvorrath blieb. Die Addition geht unter diesen Bedingungen

[1]) Die folgenden Versuche über das Verhalten von Jodwasserstoff, von Chlorbrom und Chlorjod und von unterchloriger Säure zu Propylen sind gemeinschaftlich mit V. L. Leighton ausgeführt.

[2]) Compt. rend. 54, 1350.

[3]) Ann. Chem. 139, 228.

[4]) Das. 145, 275.

zunächst rasch vor sich; es bildet sich aber bald eine auf der Säure schwimmende Schicht von Isopropyljodid, wodurch die Reaction verlangsamt wird. Man vermeidet diesen Uebelstand am besten durch Anbringen eines kleinen, mit einer Turbine verbundenen Quecksilberrührers.[1]) Auf diese Weise geht die Addition rasch zu Ende. Das Produkt wurde unter Anwendung einer sechs Zoll langen Hempel'schen Säule fractionirt und destillirte fast constant bei 89°; es wog 67 Grm. Der Fractionirkolben wurde mit absolutem Aether ausgewaschen, und lieferte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen 2,8 Grm. wiegenden Rückstand. Zum Nachweis, ob dieser Rückstand Propyljodid enthielt, wurde derselbe eine Stunde lang mit Silbernitrit auf dem Wasserbade erhitzt, dann abdestillirt und fractionirt, indem der über 115° siedende Antheil besonders aufgefangen wurde. Dieser Teil, welcher aus normalem und iso-Nitropropan bestehen konnte, wurde nach den Angaben von V. Meyer[2]) in das Natriumsalz übergeführt. Ein Theil des mit Alkohol gewaschenen Natriumsalzes wurde in Wasser gelöst und mit Bleizucker versetzt, wobei ein weisser Niederschlag entstand. Die Bildung dieses Bleisalzes ist nach V. Meyer[3]) der charakteristische Unterschied der isomeren Nitropropane, und ist nicht etwa durch anwesendes Nitroäthan veranlasst, denn dasselbe gibt kein unlösliches Bleiderivat. Der Rest des Natriumderivats wurde in verdünnter wässriger Lösung mit Diazobenzolchlorid versetzt, wobei ein Niederschlag sich ausschied.

Bei einem zweiten Versuch wog der zwischen 89°—89,5° siedende Antheil 74 Grm., und der 3,7 Grm. wiegende Rückstand wurde wie oben in Natriumnitropropane übergeführt. Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Diazobenzolchloridlösung fand eine Oelausscheidung statt und nach Zusatz eines Ueberschusses von Kalilauge gab die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure einen orangegelben Niederschlag, dessen Menge leider zu gering war, um ihn rein zu gewinnen. Dieser Versuch zeigt ebenfalls die Anwesenheit von normalem Nitropropan,

[1]) Wir beschreiben diesen Apparat nicht, weil die gleiche Einrichtung in der letzten Zeit von Freyss (Centralbl. 69, II, 953) angegeben wurde.

[2]) Ann. Chem. 171, 36. [3]) Das. S. 41.

denn das Isoderivat ist in Alkali unlöslich.[1]) 10 Grm. von dem constant siedenden Isopropyljodid des ersten Versuches wurde ebenfalls mit Silbernitrit behandelt und etwa 3 Grm. annähernd reines Nitroprodukt gewonnen, welches aber keine Reaction auf normales Nitropropan zeigte; n-Propyljodid konnte daher nur spurenweise in diesem Theil enthalten sein. Mit Sicherheit geht aus diesen Versuchen hervor, dass normales Propyljodid in einem sehr zurücktretenden Verhältniss gegenüber dem Isoprodukt bei der Addition von Jodwasserstoff zu Propylen gebildet wird; denn die einzige mögliche Verunreinigung des aus sehr sorgfältig fractionirtem Propylalkohol dargestellten Propylens wäre etwas Aethylen, und das Verhalten des obigen Natriumderivats gegen Bleizucker, sowie, dass der niedrige Theil des Jodids, welcher etwaiges Aethyljodid enthalten sollte, keine primäre Nitroalkanprobe ergab, scheint uns die Anwesenheit desselben auszuschliessen.

Das Ergebniss, dass ein geringer Bruchteil des Jods von Jodwasserstoff an das relativ negative Kohlenstoffatom des Propylens sich anlagert, lässt auf die Verhältnisse bei der Anwendung anderer Addenden leicht schliessen. Körper, wie Brom- und noch mehr Chlorwasserstoff müssen normale Derivate in noch geringerem Antheil liefern, dagegen bei der Wasseraddition sollte das Verhältniss von Aldehyd zu Aceton etwas grösser werden. Die indirecte Wasseraddition mittelst Schwefelsäure kann offenbar nur eine höchst geringe Ausbeute an Propylalkohol liefern, denn in diesem Fall handelt es sich um die addirenden Theile, H und SO_4H, deren Polaritäten sehr auseinander liegen, und ähnliche Bedingungen treten bei der Wasseraddition vermittelst Schwefelsäure zum Allylen auf, und noch dazu wird in diesem Fall etwa gebildeter Propylaldehyd weiter verändert. Selbst bei der interessanten Wasseraddition mittelst Quecksilbersalzen[2]) handelt es sich nicht um eine directe Aufnahme von Wasserstoff und Hydroxyl, sondern die Entstehung von Aceton ist nur das Resultat einer später zu besprechenden Reihe von Processen. Eine directe Wasseraddition zu Allylen ist allerdings von Degrez[3]) ausgeführt

[1]) V. Meyer, Ber. 8, 1076; 9, 385.
[2]) Kutscheroff, Ber. 17, 13.
[3]) Ann. chim. phys. [7] 3, 209.

worden, wobei Aceton gebildet wurde, allein bei der angewandten Temperatur, 325°, ist das Bestehen von Propylaldehyd sicherlich unmöglich.

Die vorliegende Frage ist experimentell leichter zu untersuchen, wenn man Addenden anwendet, deren Theile polarisch näher zusammenliegen und es wurden deshalb die Additionen von Chlorbrom, Chlorjod und unterchloriger Säure zu Propylen untersucht. Diese Reactionen sind sämmtlich früher bearbeitet worden, die zwei ersten von Simpson[1]) und anderen Forschern[2]), welche anscheinend homogene Additionsprodukte gewannen, deren Constitution man noch jetzt meistens als unsicher betrachtet. Die letzte Addition ist Gegenstand einer Reihe Arbeiten von Markownikoff und Henry gewesen, wobei ersterer Chemiker experimentell zu beweisen glaubte, dass Halogen sich zu $\overset{1}{C}$ addirt, während Henry aus seinen Versuchen den Zutritt desselben an $\overset{2}{C}$ geschlossen hat. Wenn die unterchlorige Säure bei der Addition in Chlor und Hydroxyl sich zersetzt, so sollte, dem Vertheilungsprincip gemäss, in diesen Fällen ein Gemisch isomerer Additionsprodukte sich bilden, und die Bildungsproportion des abnormen zu dem normalen Produkte muss von unterchloriger Säure nach Chlorbrom hin zunehmen, denn im letzten Körper liegen die Polaritätsunterschiede der addirenden Theile am nächsten zusammen.

Eine Lösung des Chlorbroms in Salzsäure, nach Simpson's Angaben durch Einwirkung von Chlor auf Brom in Gegenwart von Salzsäure bereitet, absorbirt bei 0° Propylen mit Leichtigkeit und man gewinnt ein farbloses, bei 118—120° (cor.) siedendes Oel[3]), welches beim weiteren Fractioniren nicht einen wesentlich schärferen Siedepunkt zeigte. Das Produkt (31 Grm.) wurde vier Stunden lang mit einem Ueberschuss von alkoholischem Natriumhydroxyd (15% mehr als zur Abspaltung von Bromwasserstoff nöthig) im zugeschmolzenen Rohr erhitzt; nach dem Abkühlen war kein Druck im Rohr und die Flüssigkeit zeigte sich noch alkalisch. Beim gelinden Erhitzen des Rohrinhalts

[1]) Bull. 31, 409; Ann. Chem. 127, 372.

[2]) Sorokin, Zeitschr. Chem. 13, 519; Friedel u. Silva, Bull. 17, 535.

[3]) Nach Henry u. Henninger (Ber. 4, 604) besitzen die isomeren Propylenchlorbromide die gleichen physikalischen Eigenschaften.

geht zunächst der Haupttheil des gebildeten Chlorpropylens über, welches gesondert aufgefangen wurde; die Flüssigkeit wurde so lange destillirt, bis kein Oel mehr mit dem Weingeist überging. Das Destillat wurde mit Wasser versetzt und mit Dampf behandelt; nach öfterer Wiederholung des Vorganges gewannen wir 11,5 Grm. eines zwischen 28—38° siedenden Oeles, dessen Siedepunktsverhältniss schon auf ein Gemisch der beiden Chlorpropylene hindeutete. Man verdankt Reboul[1]) einen vortrefflichen Weg, das β- von dem α-Chlorpropylen zu trennen, indem bei der Behandlung eines Gemisches mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff in der Kälte in der Hauptsache nur die β-Verbindung das beträchtlich höher siedende β-Chlorbrompropan liefert. Das obige Gemisch wurde 6 Stunden lang bei 0°, unter häufigem Schütteln, mit dem dreifachen Vol. Bromwasserstoff, behandelt und wog nun 14,5 Grm.; bei der Fractionirung liess es sich in 5,7 Grm. vom Siedep. 30° — 45° und einen Rückstand, welcher 8,3 Grm. wog, trennen Der niedrig siedende Antheil wurde abermals wie vorher mit Bromwasserstoff behandelt und nach Fractionirung des Produkts wurden 2,5 Grm. zwischen 34°—36° siedendes α-Chlorpropylen und 7 Grm. eines Produkts, welches den Siedepunkt des Chlorbrompropans hatte, gewonnen. Da wir bei diesem Versuch die intermediäre Fraction nicht weiter fractionirten, haben wir zur Berechnung der Bildungsverhältnisse der isomeren Chlorbrompropane nur die reinen Produkte in Betracht gezogen und danach sind fünf Theile $H_3C-CHBr-CH_2Cl$ zu sieben Theilen $H_3C-CHCl-CH_2Br$ gebildet worden. Es ist indessen hervorzuheben, dass das Verhältniss wohl etwas höher zu Gunsten des letzteren Körpers liegt, denn der Kochpunkt der intermediären Fraction deutete auf eine relativ grössere Proportion des höher siedenden Produkts. Reboul giebt an, dass α-Chlorpropylen unter obigen Bedingungen sich auch im geringen Maasse mit dem Bromwasserstoff verbindet. Bei diesem und den weiter unten angeführten Versuchen hinterblieb immer ein Wenig von einem höher als β-Chlorbrompropan siedenden Körper, welches das bei 110°—112° siedende Propylidenchlorbromid enthalten könnte, indessen war die Menge des-

[1]) Ann. chim. phys. [5] 14, 464.

selben stets zu gering, um einen nennenswerthen Einfluss auf die angeführten Verhältnisse auszuüben.

Die Stellung des Chlors in dem bei der Addition von Chlorjod zu Propylen gebildeten Chlorjodpropan wurde zuerst von Sorokin[1]) untersucht. Durch Behandlung des Körpers mit alkoholischem Kali bildete sich ein bei 26°—30° siedendes Oel, welches aus β-Chlorpropylen bestand. Sorokin schloss daraus, dass das stärkere Chlor, der Markownikoff'schen Additionsregel gemäss, an den wasserstoffärmsten Kohlenstoff trat, und das nämliche Resultat erzielten Friedel und Silva[2]) bei der Wiederholung des Versuches. Endlich hat Silva[3]) die Verbindung mittels HJ zu Isopropylchlorid reducirt und hebt nachdrücklich hervor, dass dieselbe einen einheitlichen Körper darstellt. Die Polaritäten von Chlor und Jod liegen nicht genügend auseinander, als dass nicht ein nicht unbeträchtlicher Theil des Jods an den mitteleren Kohlenstoff sich begeben sollte, aber in Anbetracht des entschiedenen Abfalls des negativen Charakters beim Uebergang von Brom zu Jod, musste das Verhältniss von $H_3C-CHJ-CH_2Cl$ zu $H_3C-CHCl-CH_2J$ bedeutend geringer ausfallen, als die entsprechenden Körper bei dem Versuch mit Chlorbrom.

Das Chlorjod wurde durch Einwirkung von Chlor auf Jod und Fractionirung des Produkts und das Propylen nach der Methode von Beilstein und Wiegand[4]), bereitet. Es ist nicht vortheilhaft, eine wässrige Lösung des Chlorjods anzuwenden, wie früher angegeben wurde, da dadurch ein Theil desselben zersetzt wird, sondern eine Lösung in genügend concentrirter Salzsäure. Das Additionsprodukt bestand aus einem farblosen Oel, welches bei 149°—153°, unter geringer Zersetzung und bei 100 Mm. bei 84°—87° unzersetzt siedete; bei diesem Druck liess sich leicht als Hauptantheil ein bei 85°—86° siedendes Produkt isoliren. 35 Grm., bei 84°—87° unter 100 Mm. siedend, wurden in einem mit einem Ventil ver-

[1]) Zeitschr. Chem. 14, 264.

[2]) Bull. 17, 536.

[3]) Compt. rend. 93, 741.

[4]) Ber. 15, 1498. Aus 55 Grm. Propylalkohol erhielten wir etwa 20 Ltr. Propylen. Das erhaltene Propylen in Brom aufgenommen, liefert ein glatt siedendes Propylenbromid, scheint demnach rein zu sein.

schlossenen Gefäss drei Tage lang in der Kälte mit zehnprocentigem Ueberschuss von alkoholischem Natron stehen gelassen. Die neutralisirte Flüssigkeit lieferte 6,5 Grm. rohes Oel, welches bei der Destillation 4,8 Grm. eines zwischen 25,5°—33° siedenden Produktes ergab, während der Theorie nach 13,1 Grm. Chlorpropylen gebildet werden sollten. Ein so grosser Unterschied könnte nur durch Zerfall des Chlorjodpropans in anderer Richtung erklärt werden; es wurde daher im Rückstand nach Jodoform gesucht, welches durch Einwirkung von Jod auf alkoholisches Natron sich bilden sollte, und es gelang uns, 1,2 Grm. von dieser Verbindung daraus zu isoliren. Bei dem folgenden Versuch wurde das Gemisch im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und beim Oeffnen des Rohres entwichen etwa 500 CCm. eines Gases, welches an der Luft wie ein Alkylen verbrannte, und sich mit Brom zu einem bei 138°—145° siedenden Bromid vereinigte. Es hatte sich danach Propylen in beträchtlicher Menge gebildet[1]); das Propylenchlorjodid verhält sich daher analog dem Propylenjodid[2]), während eine Propylenbildung bei der Zersetzung des Propylenchlorbromids nicht beobachtet wurde. Merkwürdig ist, dass die relativ geringe Verwandtschaft des Jods zu Kohlenstoff eine Abspaltung des Chlorjods bedingt, da Chlor doch ziemlich fest an Kohlenstoff haften muss. Das 4,2 Grm. wiegende Gemisch der Chlorpropylene wurde, wie oben, zweimal mit Bromwasserstoff behandelt und wir erhielten nach der ersten Behandlung 2 Grm. Oel, welches bei 36°—45° siedet, zurück, und nach der zweiten Behandlung wurden 5,5 Grm. zwischen 38°—46° siedendes Oel gewonnen, welches nochmals fractionirt 0,4 Grm. bei 33°—35,5° siedendes α-Chlorpropylen lieferte, während 1,8 Grm. höher siedendes Produkt zurückblieb. Bei der Aufarbeitung der höher siedenden Produkte gewannen wir 4,1 Grm. (91,5°—96°) β-Chlorbrompropan und es gab überhaupt nur sehr wenig von einer intermediären Fraction. Bei der Bearbeitung einer so kleinen Quantität wie 2 Grm. ist offenbar der mechanische Verlust[3]) relativ bedeutend und wir

[1]) Es blieb noch Propylen in der Lösung, da es von Alkohol nicht unbeträchtlich aufgenommen wird. *Das Gas enthielt kein Allylen.*

[2]) Berthelot und de Luca, Ann. chim. phys. [3] **43**, 279.

[3]) Um Verflüchtigung möglichst zu vermeiden, wurde das Gemisch vor dem Umgiessen stark abgekühlt.

glaubten diesen Factor am sichersten zu eliminiren, wenn wir den Rückstand (1,8 Grm.) auf Chlorpropylen umrechneten und mit Hilfe dieser Menge das Gewicht von α-Chlorpropylen in den ursprünglichen 2 Grm. berechneten, während die Menge des β-Chorpropylenes sich aus der des Chlorbrompropans ergab. Die erhaltenen Zahlen ergaben, dass 1 Theil α- auf etwa 3 Theile β-Chlorpropylen gebildet wurde. Das α-Chlorpropylen besass die bekannten Eigenschaften und eine Chlorbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1564 Grm. Oel gaben 0,296 Grm. AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	46,4	46,7 %.

Beim zweiten Versuche wurden 36 Grm. des zwischen 85°—86° (100 Mm.) siedenden Additionsprodukts mit alkoholischem Natron (15% Ueberschuss) im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzt, und es wurden 6 Grm. eines zwischen 23°—35° siedenden Gemisches der Chlorpropylene gewonnen. Auch bei diesem Versuch entstand Jodoform. Nach der Bromwasserstoffbehandlung liess sich α-Chlorpropylen trennen und die erhaltenen Zahlen ergaben, dass 1 Theil $H_3C-CHJ-CH_2Cl$ auf 4 Theile $H_3C-CHCl-CH_2J$ im ursprünglichen Gemisch vorhanden war.

In dem letzten Versuch wurden 25 Grm. (bei 85°—86° siedend) zunächst in der Kälte, wobei langsame Reaction beginnt, dann im offenen Gefäss vier Stunden lang im Wasserbad erhitzt, wobei nur 2 Grm. des zwischen 26° und 36° siedenden Gemisches gewonnen wurden, welches α- zu β-Chlorpropylen im Verhältnis von 1 : 4,5 enthielt.

Die Ansicht, dass unterchlorige Säure bei der Addition zu Alkylenderivaten sich in Chlor und Hydroxyl spalte, wurde auf die bekannten Synthesen von Chlorhydrinen gegründet[1]) und diese Annahme ist bisher anstandslos in die Wissenschaft aufgenommen worden. Es ist aber nicht zu verkennen, dass eine solche Auffassung mit unseren Erfahrungen über die Addition von Elektrolyten zu ungesättigten Kohlenstoffatomen im Widerspruch steht, denn diese Körper zerfallen bei diesen Processen stets in ihre Ionen. Die Ausnahmestellung, die unterchlorige

[1]) Carius, Ann. Chem. 126, 195.

Säure als Addend zeigt, trat schon in dem zuerst von Markownikoff[1]) untersuchten Verhalten desselben gegen Propylen hervor, denn nach der Markownikoff'schen Additionsregel sollte das Halogen sich mit dem weniger hydrogenisirten Kohlenstoff verbinden, während dieser Forscher die Verbindung $CH_3-CHOH-CH_2Cl$ gewann und dieses Resultat war um so befremdender, als Butlerow[2]) die Bildung von $(CH_3)_2=CCl-CH_2OH$ bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Isobutylen nachgewiesen hat. Ueber den Verlauf der Addition beim Propylen entspann sich eine Controverse zwischen Markownikoff und L. Henry. Letzterer Chemiker[3]), der das Chlorhydrin mit Salpetersäure oxydirte und eine zwischen 180°—185° siedende flüssige Säure isolirte, deren Chlorgehalt ziemlich genau für Chlorpropionsäure stimmte, schloss aus diesem Verhalten, dass dem Chlorhydrin der Constitution $CH_3-CHCl-CH_2OH$ zukomme. Die von Markownikoff beobachtete, mittelst Chromsäure bewirkte Bildung von Chloraceton hielt Henry für einen Irrthum und meinte, es handele sich nicht um diesen Körper, sondern um den isomeren α-Chlorpropylaldehyd. Dies gab Markownikoff[4]) Veranlassung, seine früheren Versuche zu wiederholen, wobei durch Chromsäureoxydation jetzt, wie früher, nur Chloraceton gewonnen wurde; bei dieser Untersuchung wurde aber eine Quantität des gewonnenen Chloracetons abermals mit Chromsäure behandelt, ohne dass die Bildung von α-Chlorpropionsäure beobachtet werden konnte. Henry[5]) erwiderte, dass nach angestellten Versuchen die Chlorpropionsäure durch Chromsäure unter Bildung von Essigsäure zerstört wird. Mit diesem Meinungsunterschiede über den Verlauf der Addition von unterchloriger Säure zu Propylen ist die Litteratur der Reaction bis jetzt abgeschlossen und es bedarf offenbar einer neuen Untersuchung, um den Verlauf der Reaction sicher zu stellen. Henry schloss aus den vorhandenen Thatsachen, dass bei der Unterchlorigsäureaddition Halogen stets an den wasserstoffärmeren Kohlenstoff sich addirte, und be-

[1]) Ann. Chem. **153**, 251.
[2]) Das. **144**, 25.
[3]) Compt. rend. **79**, 1203 u. 1258.
[4]) Das. **81**, 668, 728 u. 776.
[5]) Das. **82**, 1266 u. 1390.

stätigte die Butlerow'sche Constitution für Isobutylenchlorhydrin, indem er[1]) dasselbe mittels Salpetersäure zu Chlorisobuttersäure oxydirte; dagegen zeigten A. und M. Saytzeff[2]), dass normales Butylen und HOCl ein Chlorhydrin lieferte, das in saurer Lösung zu Pseudobutylalkohol reducirt wird und daher die Constitution $CH_3—CH_2—CHOH—CH_2Cl$ besitzt. Auch die Unterchlorigesäureaddition zu ungesättigten Säuren bestätigte nicht die Henry'sche Annahme, denn mit Acrylsäure[3]) entstand ein Gemisch der beiden isomeren Chlormilchsäuren, während bei fester Crotonsäure[4]) das negative Chlor fast vollständig die α-Stellung zum Carboxyl aufsucht, und bei Citraconsäure[5]) geht dasselbe an den wasserstoffreichsten ungesättigten Kohlenstoff. Es geht aus diesen Ergebnissen doch mit aller Sicherheit hervor, dass die Aufstellung einer Additionsregel vorläufig nicht statthaft ist; vor allem kam es darauf an, den Verlauf des Vorgangs bei dem einfachsten der substituirten Alkylene, dem Propylen, sicher zu stellen.

Die Vorschriften zur Darstellung von Propylenchlorhydrin aus Propylen und unterchloriger Säure nach Markownikoff und Henry sind in der Bearbeitung des Rohproduktes etwas verschieden, und bei der Wiederholung der betreffenden Versuche wurden die angegebenen Vorschriften bei der Darstellung des Chlorhydrins eingehalten.

Bei einem Versuch wurden 24 Liter Propylen, in 4 Flaschen vertheilt, mit 2900 Cc. einer 3proc., frisch bereiteten chlorfreien Unterchlorigsäurelösung drei Tage lang im Dunkeln, und an einem kühlen Ort gelassen, indem die Flaschen von Zeit zu Zeit tüchtig umgeschüttelt wurden. Selbst nach dieser Behandlung blieb noch ein Theil des Propylens unangegriffen, denn die rückständigen Gase gaben durch Brom geleitet 14,5 Grm. zwischen 138°—145° siedenden Propylenbromids. Die überschüssige Säure wurde mit saurem Natriumsulfit zerstört, und die Lösung so lange mit Dampf behandelt, bis eine Probe des Destillats keine Oelscheidung beim Sättigen mit Kaliumcarbonat gab, worauf das ganze Destillat auf gleiche Weise behandelt wurde. Nach dem Trocknen wog

[1]) Bull. soc. chim. 26, 23. [2]) Dies. Journ. [2] 8, 97.
[3]) Melikoff, Ber. 12, 2227; Ann. Chem. 257, 131.
[4]) Melikoff, Ann. Chem. 234, 197; 257, 130 (Fussnote).
[5]) Michael u. Tissot, dies. Journ. [2] 46, 285.

das erhaltene Oel 45 Grm., und bei der Fractionirung desselben mit Anwendung einer Hempel'schen Säule wurden 3 Grm. einer zwischen 40° und 55° siedenden Flüssigkeit, die grösstentheils aus Aceton bestand, und 23 Grm. zwischen 127° und 128° (corr.) siedenden Propylenchlorhydrins gewonnen. Nach unseren Resultaten scheint es vortheilhaft, eine 2 – 3proc. Unterchlorigsäure anzuwenden, denn mit einer verdünnteren Säure wurde eine Abnahme der Ausbeute bemerkt. Der völlige Verbrauch vom Propylen geht selbst beim längeren Stehen und mit überschüssiger Säure nicht vor sich; die Grenze der Addition ist wohl zum Theil durch die grosse Verdünnung des Propylens mit Luft verursacht. Die Bearbeitung des Rohprodukts durch Ausschütteln mit Aether, nach Henry, ist umständlicher und gewährt keinen Vortheil. Die Behandlung des ätherischen Auszugs mit H_2S, wie Henry angiebt, fanden wir unnöthig, denn es gingen bei unserem Versuche nur Spuren von Quecksilber in den ätherischen Auszug über. Zum Vergleich mit dem sicherlich einheitlichen Propylenchlorhydrin aus Allylchlorid[1]) wurde diese Verbindung auf folgende Weise dargestellt. In Portionen von 25 Grm. Allylchlorid wurden 60 Grm. möglichst concentrirter Schwefelsäure tropfenweise und unter Umschütteln einfliessen gelassen, indem das Gefäss mit fliessendem Wasser abgekühlt wurde. Nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Produkt in zehn Theile Wasser eingegossen und die Lösung mit Dampf behandelt. Die weitere Behandlung geschah wie bei der Unterchlorigsäureaddition; aus 100 Grm. Allylchlorid gewannen wir nur 15 Grm. reines Chlorhydrin. Es ist hervorzuheben, dass keine Differenz im Siedepunkt zwischen dem auf verschiedene Weise dargestellten Propylenchlorhydrin existirt.

Zur Oxydation des Chlorhydrins wurden 6,3 Grm. $K_2Cr_2O_7$ in 80 Grm. Wasser gelöst und 6 Grm. von Chlorhydrin zur Hälfte dieser Lösung zugefügt. Zur andern Hälfte wurde 10,8 Grm. H_2SO_4 gegeben und die Lösung wurde langsam in das Chromsäuregemisch eingetragen, worauf $1^1/_2$ Stunden lang auf 85° erwärmt wurde. Die Flüssigkeit, die stark nach Chloraceton roch, enthielt ein Oel, welches aber zum Theil noch aus

[1] Oppenheim, Ann. Chem. Suppl. 6, 367.

unangegriffenem Chlorhydrin bestand; zur Trennung desselben von Keton wurde hinreichend Wasser, um das Oel in Lösung zu bringen und ein Ueberschuss Semicarbazidchlorhydrat hinzugefügt. Nach mehrstündigem Stehen wurde vom Semicarbazon (0,75 Grm.) abfiltrirt, das Filtrat mit Dampf behandelt, das Destillat abermals mit der Chromsäurelösung oxydirt, und wie oben behandelt. Durch Wiederholung der Behandlung wurden im Ganzen 1,7 Grm. Semicarbazon erhalten, welche nach Versuchen, die unter gleichen Umständen mit Chloraceton und Semicarbazidchlorhydrat angestellt wurden, etwa 3 Grm. Chloraceton entsprachen.

Das erhaltene chlorhaltige Semicarbazon krystallisirt in rectangulären Formen und schmilzt bei 163°—165° unter Zersetzung.

Eine Chlorbestimmnng ergab folgendes Resultat:

0,1627 Grm. Substanz lieferten 0,1588 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4N_3H_8OCl$:	Gefunden:
Cl	23,7	24,1 %.

Diese Verbindung löst sich in warmem Wasser, indessen unter Veränderung, indem Salzsäure abgegeben wird. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Wasser entsteht eine halogenfreie Substanz, die in langen, prismatischen Nadeln krystallisirt und bei 200°—202° unter Zersetzung schmilzt.

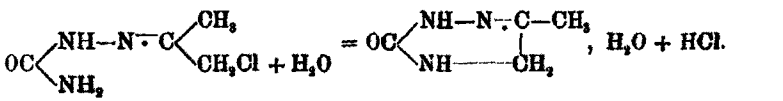
0,1298 Grm. Substanz gaben 0,1732 Grm. CO_2 und 0,0855 Grm. H_2O.
0,0932 Grm. Substanz gaben 26 Ccm. N bei 765 Mm. und 17°.

	Berechnet für $C_4N_3H_7O_1H_2O$:	Gefunden:
C	36,6	36,8 %
H	6,9	7,3 „
N	32,0	32,2 „.

Zum Vergleich mit diesen Resultaten wurde Propylenchlorhydrin aus Allylchlorid, dem sicher die Constitution $H_3C—CHOH—CH_2Cl$ zukommt, auf gleiche Weise mit Chromsäurelösung oxydirt. Auch bei diesem Körper wurden die gleichen Resultate erhalten und das zuerst entstehende chlorhaltige Semicarbazon ging bei mehrfachem Umkrystallisiren in die höher schmelzende, halogenfreie Substanz über.

Nach diesem Resultat kann man annehmen, dass durch Oxydation mit Chromsäure das aus Propylen dargestellte Chlorhydrin, wie Markownikoff fand, Chloraceton liefert,

und die Bildung des chlorfreien Semicarbazons entspricht wohl folgender Gleichung:



Zu der Oxydation nach Henry wurden 15 Grm. des aus Propylen nach seiner Vorschrift dargestellten Propylenchlorhydrins zu einem Gemisch von 20 Grm. rauchender und 48 Grm. concentrirter Salpetersäure gefügt, und nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur die Lösung, 16 Stunden lang bei 40° erwärmt. Die Lösung wurde dann verdünnt, mit Natriumcarbonat zum grössten Theil unter Abkühlen, neutralisirt und mehrmals mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumcarbonatlösung ausgezogen und hinterliess etwa 1 Grm. einer neutralen Flüssigkeit, die nicht weiter untersucht wurde. Beim Ansäuern und Ausäthern der Carbonatlösung wurden nach dem Fractioniren 3,3 Grm. einer zwischen 185° und 186° siedenden Säure gewonnen. Neben dieser Säure war auch eine nicht unbeträchtliche Menge von Oxalsäure gebildet, die annähernd 3,3 Grm. betrug.

Wir haben vergebens versucht, die bei 185° siedende flüssige Säure in festem Zustand zu erhalten. Henry begnügte sich mit einer Halogenbestimmung einer weniger scharf siedenden Flüssigkeit, aber es liegt doch auf der Hand, dass man dadurch mit Sicherheit nicht entscheiden kann, ob es sich nicht um ein Gemisch von Chloressig- und Chlorpropionsäure handelt, um so weniger, als deren Siedepunkte einander sehr nahe liegen. Wir haben daher zuerst die Salze dieser Säuren untersucht, um zu ermitteln, ob nicht ein Gemisch der Säuren vermittels derselben sich trennen liesse. Die grösste Verschiedenheit hinsichtlich ihrer Löslichkeit zeigten sich bei den sauren Kalium- und neutralen Baryumsalzen; die der Chloressigsäure wurden schon von Hoffmann[1]) dargestellt. Das saure Kaliumchloracetat ist löslicher in Wasser, als Hoffmann angiebt, und krystallisirt in dünnen, rechtwinkligen, meistens an zwei Ecken abgestumpften Blättern. Es bedarf bei 17° zwanzig Theile 95procent. Alkohol.

[1]) Ann. Chem. 102, 1.

Das saure Chlorpropionat ist in Wasser äusserst leicht und bei 17° in etwa drei Theilen 95 procent. Alkohols löslich.

0,374 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure zum constanten Gewicht getrocknetes Salz gaben 0,143 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_4O_4ClH_5K$:	Gefunden:
K	17,80	17,14 %.

Die Trennung vermittelst dieser Salze erschien also möglich, und es wurde ein Gemisch äquivalenter Theile derselben aus 95 procent. Alkohol umkrystallisirt, der Niederschlag nach constantem Gewicht im Vaccuum analysirt.

0,4740 Grm. der Kaliumsalze gaben 0,1759 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für saures Chloracetat:	saures Chlorpropionat:	Gefunden:
K	17,2	15,3	16,6 %.

Das neutrale Baryumchloracetat bildet prismatische Krystalle, die sich bei 17° in 7,7 Thlen. Wasser lösen.

Baryumchlorpropionat bildet dünne, rechtwinklige Blättchen und löst sich bei 17° in 2,3 Thlen. Wasser.

0,6515 Grm. über Schwefelsäure im Vacuum getrocknetes Salz gaben 0,4316 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(H_2C-CHCl-COO)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	38,8	38,8 %.

Ein Gemisch äquivalenter Theile der Chlorsäuren wurde in Baryumsalze übergeführt und das Gemisch einmal aus Wasser umkrystallisirt; der Niederschlag wurde analysirt.

0,2477 Grm., im Vacuum über Schwefelsäure zum constanten Gewicht getrocknet, gaben 0,1752 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für:	$(H_2C-CHCl-COO)_2Ba$	$(ClH_2C-COO)_2Ba$
Ba	40,5	42,3 %,

Berechnet für: $(H_2C-CHCl-COO)_2Ba + 3[(ClH_2C-COO)_2Ba]$:
Ba 41,5 %.

Erhalten:
Ba 41,6 %.

Aus Obigem geht hervor, dass einmalige Krystallisation des Kaliumsalzes aus Alkohol, oder des Baryumsalzes aus Wasser, einen Niederschlag liefert, der zum grösseren Theil aus dem Chloracetat besteht, und da nach Hoffmann das Baryumchloracetat durch Umkrystallisiren sich fast nicht zersetzt, so wurden 1,8 Grm. der aus dem Chlorhydrin vermittelst

Salpetersäure erhaltenen Säure ins Baryumsalz übergeführt und die wässrige Lösung im Vacuum bis zum Gewicht von 7,5 Grm. eingeengt. Der Niederschlag (1,1 Grm.) wurde abermals wie oben umkrystallisirt.

0,3291 Grm. im Vacuum getrocknetes Salz gaben 0,2352 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(ClH_2C-COO)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	42,8	42,1 %.

Nach diesem Resultat kann somit kein Zweifel bestehen, dass die bei 185°—186° erhaltene Chlorsäure zum grösseren Theil aus Chloressigsäure besteht.

Um die Constitution jenes Chlorhydrins weiter zu bestätigen, wurde ein anderes, auf die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid gegründetes Verfahren ausgearbeitet. Nach Henry und Henninger[1]) entsteht auf diese Weise aus Propylenchlorhydrin (dargestellt aus Allylchlorid) ein Gemisch von Allylchlorid und Chlorpropylen. Aus dem isomeren $H_3C-CHCl-CH_2OH$ würde die Bildung von Allylchlorid unverständlich sein, dagegen sollte nur β-Chlorpropylen entstehen, und da Allylchlorid bedeutend reactionsfähiger als α- oder β-Chlorpropylen ist, so liegt in diesem Verhalten die Möglichkeit einer Methode zur Ermittlung der Constitution von den Propylenchlorhydrinen vor.

Es handelte sich zunächst um den Nachweis, dass Allylchlorid neben den Chlorpropylenen annähernd quantitativ bestimmt werden kann. In den folgenden Versuchen wurde ein Theil von Chlorid mit einem Theil von 70 procent. Kalihydrat in 6 Thlen. 90 procent. Alkohol im geschlossenen Rohr 4 Stunden lang auf 100° erhitzt und die gebildete Salzsäure nach Volhard bestimmt.

0,4594 Grm. Allylchlorid lieferten 0,1864 Grm. Cl.

	Berechnet für H_5C_3Cl:	Gefunden:
Cl	46,4	40,6 %.

I. 0,4515 Grm. α-Chlorpropylen lieferten 0,0189 Grm. Cl.
II. 1525 Grm. β-Chlorpropylen lieferten 0,007 Grm. Cl.

	Berechnet für H_5C_3Cl:	Gefunden: I	Gefunden: II
Cl	46,4	4,2	4,6 %.

[1]) Ber. 4, 604.

Sodann wurde ein Gemisch von Allylchlorid und den Chlorpropylenen auf obige Weise behandelt.

0,447 Grm. Allylchlorid, 0,3007 β- und 0,2804 Grm. α-Chlorpropylen lieferten 0,1999 Grm. Cl.

Aus diesen Befunden lassen sich folgende Verhältnisse berechnen:

	Genommen:	Gefunden:
Allylchlorid	43,4	41,5 %
Chlorpropylene	56,5	58,4 „ .

Nach Reboul[1]) entsteht aus Allylchlorid und rauchendem Bromwasserstoff bei 100° Trimethylenchlorbromid mit wenig Propylenchlorbromid, bei 0° β- und nicht α-Chlorpropylen.[2]) Da das erstere Produkt weit leichter, als das letztere von Alkali zersetzt wird, so liegt auch in diesem Verhalten die Möglichkeit vor, das Verhältniss von Allylchlorid zu β-Chlorpropylen in einem Gemisch zu ermitteln.

Die zu folgenden Versuchen angewandten Präparate wurden durch Addition von Bromwasserstoff zu β-Chlorpropylen und Allylchlorid gewonnen, und dieselben wurden unter gleichem Verhältniss wie oben mit Kali bei 100° behandelt.

I. 0,8093 Grm. $H_2C-CClBr-CH_3$ gaben Bromwasserstoff, welcher 0,556 Grm. Ag entsprach.[3])

II. 0,3996 Grm. $H_2C-CClBr-CH_3$ gaben Bromwasserstoff, welcher 0,3041 Grm. Ag entsprach.

III. 0,3603 Grm. vom Gemisch aus Allylchlorid gaben Bromwasserstoff, welcher 0,3345 Grm. Ag entsprach.

IV. 0,9078 Grm. vom Gemisch aus Allylchlorid gaben Bromwasserstoff, welcher 0,8101 Grm. Ag entsprach.

Berechnet:		Gefunden:			
		I	II	III	IV
HBr	100	68,7	67,1	92,8	89,2 %.

Obwohl eine annähernde Schätzung nach diesen Resultaten wohl möglich war, so schien es doch vortheilhafter, die Abspaltung weniger weit vor sich gehen zu lassen, da man voraussehen konnte, dass dann eine grössere Differenz sich zeigen würde. Bei den folgenden Versuchen wurde die Substanz zu

---

[1]) Ann. Chim. [5] 14, 487.

[2]) Das. S. 482.

[3]) Theoretisch entspricht, die vollständige Abspaltung von HBr vorausgesetzt, diese Quantität der Substanz 1,1163 Grm. Ag.

einer Lösung von dem gleichen Gewicht Kali in 12 Theilen Alkohol gebracht, das Lösungsmittel grösstentheils abdestillirt, abermals etwas Alkohol hinzugefügt und abdestillirt.

I. 0,3914 Grm. $H_3C-CClBr-CH_3$ gaben Bromwasserstoff, welcher 0,0248 Grm. Ag entsprach.

II. 0,6457 Grm. $H_3C-CClBr-CH_3$ gaben Bromwasserstoff, welcher 0,0518 Grm. Ag entsprach.

III. 0,1107 Grm. vom Additionsprodukt aus Allylchlorid gaben Bromwasserstoff, welcher 0,5495 Grm. Ag entsprach.

	Theorie:	Gefunden:		
		I	II	III
HBr	100	9,1	7,5	80 %.

Ein Gemisch von 0,2567 Grm. 2-Chlorbrompropan und 0,1123 Grm. Produkt aus Allylchlorid wurde auf gleiche Weise behandelt und gab Bromwasserstoff, welcher 0,7380 Ag entsprach.

	Genommen:	Gefunden:
2-Chlorbrompropan	30,4	29,1 %
Trimethylenchlorbromid	69,6	70,9 „ .

Es folgt daraus, dass man nach dieser Methode die relativen Verhältnisse von Allylchlorid und β-Chlorpropan in einem Gemisch mit ziemlicher Annäherung ermitteln kann.

Es wurden 8,6 Grm. aus Allylchlorid dargestelltes Propylenchlorhydrin allmählig zum doppelten Gewicht Phosphorsäureanhydrid zugelassen und das Gemisch so lange erwärmt, als eine Flüssigkeit überging, die in der Vorlage durch eine Kältemischung von Salz und Eis abgekühlt wurde. Während der Operation entwickelte sich wenig Salzsäure. Das erhaltene Oel wurde mit Wasser gewaschen; nach dem Trocknen wurde 1 Grm. unter 50° siedendes Produkt erhalten.

I. 0,2821 Grm. Oel, mit Kali bei 100° behandelt, gaben Salzsäure, die 0,0635 Grm. Cl. entsprach.

II. 0,544 Grm. Oel, mit Kali bei 100° behandelt, gaben Salzsäure, die 0,1256 Grm. Cl entsprach.

	I	II
Allylchlorid	50	58 %.

Bei einem zweiten Versuch wurden 2,2 Grm. Chlorhydrin angewandt und 0,8 Grm. Oel erhalten; 0,2408 Grm. von diesem Oel ergaben bei der Kalibehandlung 0,0561 Cl, woraus sich 55 % Allylchlorid berechnen. Man kann daher annehmen, dass $H_3C-CHOH-CH_2Cl$, mit Phosphoranhydrid

zersetzt, ein Gemisch von 50% — 55% Allylchlorid und 50% bis 45% Chlorpropylen liefert.

Nach diesen Vorversuchen wurde das Chlorhydrin aus Propylen und unterchloriger Säure auf ähnliche Weise mit Anhydrid destillirt. Aus 10,5 Grm. desselben wurden 6 Grm. einer zwischen 33°—49° siedenden Flüssigkeit gewonnen, welche mit Natronlösung ausgeschüttelt und über $CaCl_2$ getrocknet wurde.

0,1566 Grm. Oel gaben 0,2967 Grm. AgCl

	Berechnet für C_3H_6Cl:	Gefunden:
Cl	46,4	46,8 %.

0,3644 Grm. des Oels gaben nach der Kalizersetzung 0,0849 Grm. Cl, welches 52% Allylchlorid entsprach.

4 Grm. Oel wurden mit gesättigtem Bromwasserstoff einen Tag lang bei 0° stehen gelassen; nach der Verarbeitung und Fraktionirung wurde der von 34°—48° siedende Antheil abermals in gleicher Weise behandelt. Der über 50° siedende Theil von beiden Behandlungen wurde 15 Minuten bei 50° im Luftstrom erhitzt, und der Rückstand (0,55 Grm.) wie oben mit alkoholischem Kali destillirt. 0,1708 Grm. Oel entsprachen 0,0278 Grm. Cl, woraus der Gehalt an $H_3C—CClBr—CH_3$ zu 10,9% des Gemisches berechnet wird. Diese Bestimmung ist jedenfalls angenähert richtig, wenn man annimmt, dass das anwesende α-Chlorpropylen sich nicht mit Bromwasserstoff unter diesen Bedingungen verbindet; unter jeder Bedingung muss das Additionsprodukt die ganze Menge des etwa vorhandenen β-Chlorpropylens enthalten haben, und das Resultat des Versuchs zeigt mit Sicherheit, dass es sich höchstens um einige Procente dieses Körpers in dem Oel handeln kann.

Beim zweiten Versuch wurden 20 Grm. Chlorhydrin in zwei Portionen auf gleiche Weise zersetzt und 12 Grm. eines zwischen 33° und 49° siedenden Gemisches von Allylchlorid und Chlorpropylen erhalten.

I. 0,2725 Grm. des Oels, ohne vorheriges Waschen, gaben 0,0653 Grm. Cl.

II. 0,1827 Grm. des Oels, mit Carbonat gewaschen und getrocknet, gaben 0,04141 Grm. Cl.

	I	II
Allylchlorid	54	50,5 %.

Es liefert daher $H_3C—CHOH—CH_2Cl$ aus Allylchlorid und Propylenchlorhydrin aus Propylen bei der Wasserabspaltung ein Gemisch von Allylchlorid und α-Chlorpropylen in nahezu gleichem Verhältniss, und es schliesst dieses Resultat die Existenz des isomeren $H_3C—CHCl—CH_2OH$ im letzten Produkt in nennenswerther Menge aus.

Es ergiebt sich mit Sicherheit aus obigen Resultaten, dass unterchlorige Säure und Propylen ein Chlorhydrin von der Constitution $CH_3—CHOH—CH_2Cl$ liefert, das vielleicht mit sehr wenig von dem Isomeren $CH_3—CHCl—CH_2OH$ vermischt ist. Oben wurde schon darauf hingewiesen, dass die Annahme, die unterchlorige Säure zerfalle bei der Addition in Cl und OH, ohne experimentelle Begründung ist, und dass die Verbindung als Elektrolyt, der Analogie nach, bei der Addition mit den Ionen functioniren sollte. Indessen kann die Sonderstellung der unterchlorigen Säure als Addend ihren Grund darin haben, dass dieselbe einen sehr schwachen Elektrolyten darstellt, und die Natur seines Zerfalls kann sich daher nach dem Charakter des angreifenden Körpers richten. Besitzen die ungesättigten Kohlenstoffatome genügend starke Verwandtschaft zu Chlor und Hydroxyl, so vermögen dieselben die Spaltung der Säure in dieser Richtung zu bewirken. Selbst mit diesen Annahmen sind die Möglichkeiten der Wirkung von unterchloriger Säure nicht abgeschlossen; denn dieselbe kann durch Oxydation Propylenoxyd liefern, das sich mit der gleichzeitig entstehenden Salzsäure zu $CH_3—CHOH—CH_2Cl$ verbinden würde. Diedrei möglichen Wirkungsweisen der Säure auf Propylen sind durch folgende Gleichungen dargestellt:

I.
$$\begin{array}{lcccc} & CH_3 & & CH_3 & CH_3 \\ & | & & | & | \\ & CH & + HOCl = & CHOCl & = CHOH \\ & | & & | & | \\ & CH_2 & & CH_2H & CH_2Cl \end{array}$$

II.
$$\begin{array}{lcccc} & CH_3 & & CH_3 & CH_3 \\ & | & & | & | \\ & CH & + HOCl = & CHCl & + CHOH\,^{1}) \\ & | & & | & | \\ & CH_2 & & CH_2OH & CH_2Cl \end{array}$$

[1]) Im geringeren Verhältnisse.

III. $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 + HOCl = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$

Wirkt unterchlorige Säure nach I, so sollte als erstes Stadium der Addition das jedenfalls nicht sehr beständige Isopropylhypochlorit $CH_3—CHOCl—CH_2H$ entstehen, aber im Entstehungsmoment konnte eine weit bessere Neutralisation, daher ungleich grössere Beständigkeit, durch Platzwechsel von Halogen und Wasserstoff erzielt werden, indem das Hypochlorit in $CH_3—CHOH—CH_2Cl$ übergeht. Man kann allerdings gegen eine solche Auffassung die Einwendung vorbringen, dass Aethylhypochlorit nicht in Aethylenchlorhydrin übergeführt worden ist[1]), indessen kommt bei der Aethylhypochloritbildung das Halogen in Beziehung zu Methylwasserstoffatomen, die schon an Kohlenstoff gebunden sind; während bei der Additionsreaction der angenommene Umtausch im Moment der Addition vor sich gehen könnte. Nimmt man an, dass die Verhältnisse bei Propylen derart sind, dass der Verlauf der Addition nach I erfolgt, so darf man mit völliger Sicherheit erwarten, dass das Hauptprodukt bei Kohlenwasserstoffen vom Typus $C_nH_{2n+1}—CH=CH_2$ aus $C_nH_{2n+1}—CHOH$ CH_2Cl bestehen wird; ersetzt man in diesem Typus den Methinwasserstoff durch Alkyl, so findet ein enormer Zuwachs der Additionsfähigkeit von den ungesättigten und insbesondere den wasserstofffreien Kohlenstoffatomen statt, und solche Körper vermögen vielleicht die vollständigere Neutralisation sofort durch Trennung von HOCl in Cl und OH, oder in HCl und O zu vermitteln. Im letzten Fall (III) müsste sich

$$(C_3H_{2n+1})_2—C\overset{O}{\diagdown\diagup}CH_2$$

bilden, und über die Constitution des durch Addition von HCl zu diesem Oxyde entstehenden Chlorhydrins lässt sich nichts Bestimmtes angeben. Ein derartiger Verlauf der Reaction ist, bei den ungesättigten Säuren, wegen Bildung von α-Chlorhydroxybuttersäure aus Crotonsäure, unbedingt ausgeschlossen,

[1]) Sandmeyer, Ber. 18, 1768; 19, 858. — Es wäre interessant zu untersuchen, ob Aethylhypochlorit nicht zum Theil in Chlorhydrin verwandelt werden kann.

und bis jetzt liegt kein Grund vor, dasselbe bei den Kohlenwasserstoffen anzunehmen. Die anscheinende Hauptbildung von $(CH_3)_2$=CCl—CH_2OH aus Isobutylen schliesst der Vorgang nach I aus, während nach II man gerade ein solches Resultat erwarten sollte. [1])

Wenn Aethylhypochlorit so unbeständig ist, so dürfte wohl CH_2OCl—CH_2—COOH kaum existenzfähig sein, weshalb die Tendenz zur Bildung einer solchen Verbindung gering ist. Da die Addition von unterchloriger Säure zu Crotonsäure nicht nach III vor sich geht, so ist es unwahrscheinlich, dass ein solcher Process in diesem Fall vorkommt, und die Reaction verläuft wohl nach II mit darauffolgendem Chlor- und Wasserstoffumtausch, um als Hauptprodukt CH_2Cl—CHOH—COOH und nebenbei CH_2OH—CHCl—COOH zu liefern. Ersetzt man in Acrylsäure einen der Methylenwasserstoffe durch Methyl, so wird der Vorgang nach I wieder möglich, und unter vorheriger Bildung von H_3C—CHOCl—CHH—COOH findet die Hauptbildung von H_3C—CHOH—CHCl—COOH statt. In der Methacrylsäure wirkt das Methyl auf einen verhältnissmässig wenig plastischen ungesättigten Kohlenstoff, und da es indirect an den relativ-positiven Kohlenstoff gebunden ist, so wird eine Hypochloritbildung dadurch weit weniger begünstigt. Wenn diese Addition nach II verläuft, so muss als Hauptprodukt

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2Cl—COH—COOH \end{array}$$

entstehen; führt man dagegen in Methacrylsäure ein Methyl in das Methylen ein, so wird dadurch der Vorgang I begünstigt, und entsprechend findet man hier, dass ein Gemisch von zwei isomeren Additionsprodukten entsteht.

Die Addition von unterchloriger Säure zu Kohlenwasserstoffen vom Typus C_nH_{2n+1}—CH=CH—C_nH_{2n+1} ist nur beim Hexylen untersucht worden [2]); sie soll zur alleinigen Bildung von C_3H_7—CHCl—CHOH—CH_3 führen. [1]) Abgesehen davon, dass Hexylen aus Hexyljodid wohl ein Gemisch von etwas Hexen-3 mit viel Hexen-2 und sehr wenig Hexen-1 darstellt, muss die Addition zum einheitlichen Hexen-2 zu einem Ge-

[1]) Diese Addition wird von neuem untersucht, sowie auch das Verhalten von den Oxyden gegen Salzsäure.

[2]) Domac, Monatsh. 2, 309.

misch führen; das aus Hexylen gewonnene Hexylenchlorhydrin sollte drei isomere Körper enthalten. Diese Ansicht ist bekräftigt durch die Untersuchung von Faworsky[1]) über die Wirkung von unterchloriger Säure auf symmetrische Dialkylacetylene. Es ist bei dieser Untersuchung allerdings angenommen worden, dass einheitliche Dichlorketone sich bilden; ein solches Resultat beim Aethylmethylacetylen ist, wie Ssewenoff[2]) hervorhebt, nicht mit der Bildung von einem Gemisch der Angelica- und α-Aethylacrylsäure vereinbar[3]), und das Produkt bestand daher wahrscheinlich aus $CH_3—CO—CCl_2—CH_2—CH_3$ und $CH_3—CCl_2—CO—CH_2—CH_3$. Dementsprechend liefert diese Reaction im ersten Stadium ein Gemisch von $CH_3—CCl(OH)—C_2H_5$ und $CH_3—COH(Cl)—C_2H_5$ wie man, dem Vertheilungsprincip gemäss, erwarten sollte.

Ich lege auf obige Betrachtungen über die Unterchlorigsäureaddition nur einen relativen Werth, umsomehr, da meiner Meinung nach die experimentellen Daten zum Verständniss dieser Reaction noch nicht vorliegen. Jedenfalls ist die von Henry aufgestellte allgemeine Regel unhaltbar, und die vermeintliche Ausnahme der Wirkungsweise dieser Säure von der positiv-

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 533. [2]) Centralbl. **70**, I, 783.

[3]) Dieser Einwand ist wohl begründet, da 2,3-Pentadion mit Kaliumcarbonatlösung kaum α-Aethylacrylsäure liefern würde. Am einfachsten scheint mir die Bildung von Angelikasäure aus $CH_3—CO—CCl_2—CH_2—CH_3$ auf folgende Weise deutbar. Wegen der starken Negativität von $CH_3—CO—CCl_2$ findet leicht eine Salzsäureabspaltung, unter Bildung von $CH_3—CO—CCl(CH—CH_3)$, statt. Auf diese Verbindung wirkt Kaliumcarbonat, der Einwirkung von Alkalien auf Benzil entsprechend, ein; eine weitere Reduktion der ungesättigten Säuren vermittelst der freiwerdenden Wasserstoffe zu gesättigten Körpern findet hier ebensowenig wie bei den α- und β-Chlorcrotonsäuren statt. Die Wanderung des Radicals ist hier, wie beim Benzil, durch die Lockerung der Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Kohlenstoff durch ein sehr starkes negatives Radical veranlasst, welches die bessere Neutralisation des Kaliums, durch Entstehung einer starken Säure ermöglicht. In Betreff der Umwandlung von γ-Dibrommethylacetessigester in Mesaconsäure ist hervorzuheben, dass bei der Ueberführung desselben in Kalium- oder Baryumderivat derselbe eine merotropische Umwandlung in

$$CHBr_2—COK(CH_3)—CH—COOC_2H_5$$

erleidet, und derselbe daher schon einen ungesättigten Körper darstellt.

[4]) Compt. rend. **79**, 1203; **82**, 1392.

negativen Additionsregel ist nur anscheinend, indem sie in unserer Unkenntniss des Vorgangs begründet ist.

In letzter Zeit sind einige Arbeiten über Additionsvorgänge erschienen, welchen von obiger Darstellung verschiedene Auffassungen zu Grunde liegen. J. Thiele[1]) sucht die Bildung von $\Delta^{\beta\gamma}$-Dehydromuconsäure aus Muconsäure unter Annahme der Constitution letzterer Säure als:

$$HOOC-\underset{\cdot}{CH}=\underset{\cdot}{CH}-\underset{\cdot}{CH}=\underset{\cdot}{CH}-COOH$$

zu erklären, indem die punktirten Kohlenstoffe noch Partialvalenzen aufweisen, daher mehr als vierwerthig funktioniren sollen. Ein ähnliches conjugirtes System wird auch bei den $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren angenommen; z. B.

$$H_3C-\underset{\cdot}{CH}=\underset{\cdot}{CH}-C=\underset{\cdot}{C}OOH$$

für die Crotonsäure, und die Bildung von β-Chlorbuttersäure durch Salzsäureaddition wird auf folgende Weise erklärt:

$$H_3C-\underset{\cdot}{CH}=\underset{\cdot}{CH}-C=\underset{\cdot}{C}OOH + HCl = H_3C-CHCl-CH-C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

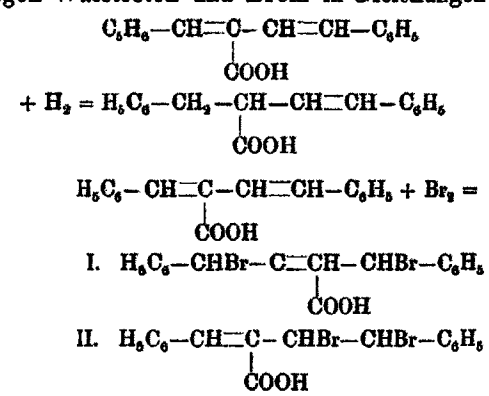
$$= H_3C-CHCl-CH_2-COOH.$$

Die gewöhnliche Auffassung dieser Reaction soll nach Thiele unzulässlich sein, weil NH_2 bei der Addition zu Acrylsäure die β-Stellung aufsucht, „obwohl sie als positiv vom Carboxyl angezogen werden sollte.“[2]) Thiele scheint vergessen zu haben, dass die Additionscapacität von zwei an einander gebundenen ungesättigten Kohlenstoffatomen eine so fundamentale und bewiesene Eigenschaft derselben ist, dass dieselbe durch keine Hypothese erschüttert werden kann. Wie belanglos sein Einwand ist, geht übrigens daraus hervor, dass NH_2, wie oben[3]) ausführlich entwickelt wurde, bei solchen Additionen nicht positiv, sondern negativ zu Wasserstoff ist. Thiele, welcher, wie es scheint unbewusst, das positiv-negative Additionsprincip überall als leitend in seiner Arbeit annimmt, wird wohl Anstand nehmen, $H_3C-CH_2-O-NH_2$ als Constitution des Aldehydammoniaks anzunehmen, obwohl dieselbe die directe Folgerung seiner Erklärung darstellt. Die obige Erklärung ist auch so völlig im Widerspruch mit den Eigenschaften des Carbonyls im

[1]) Ann. Chem. 306, 87. [2]) Das. 105. [3]) S. 431.

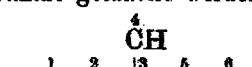
Carboxyl, dass man ihr keine Wahrscheinlichkeit beimessen kann, da die äusserst schwere Reducirbarkeit desselben zu den bestbekannten Thatsachen in der Chemie zählt.

Um die Anwendung der Thiele'schen Erklärungsweise auseinanderzusetzen, sei das Verhalten von Dibenzalpropionsäure gegen Wasserstoff und Brom in Gleichungen dargestellt:



Die Dibenzalpropionsäure enthält nach Thiele[1]) eine „gekreuzte Doppelbindung" indem darin die conjugirten Systeme $C=C-C=C$ und $C=C-C=O$ enthalten sind, und, während Brom an das erste System geht, „weil ihm der Sauerstoff fehlt", begiebt sich deshalb Wasserstoff an das letzte System.

Zur Erklärung der Bildung des Bromadditionsproduktes II muss noch die Annahme gemacht werden, dass im System



die Partialvalenz bei 3 nicht ausreicht, die Partialvalenzen bei $\overset{2}{C}$ ganz zu sättigen, und dass daher ein kleiner Affinitätsrest bei $\overset{2}{C}$ übrig bleibt.[2]) Hiernach sind die bedeutendsten Partialvalenzen bei $\overset{1}{C}$ und $\overset{4}{C}$ zu finden, aber der Versuch entspricht keineswegs dieser Erklärung, denn es bildet sich mehr von II[3]) als von I. Die von Thiele erhaltenen Resultate liessen sich auf Grund der in dieser Arbeit gegebenen

[1]) Ann. Chem. **306**, 111 u. 145. [2]) Das. S. 112.

[3]) Dieses Produkt ist nicht fassbar unter der Bedingung des Versuchs, sondern es zersetzt sich in ein bromfreies Lakton. (Das. S. 157.)

Erklärung voraussehen. Der Wasserstoff muss sich zunächst an die relativ negativsten der ungesättigten Kohlenstoffe wenden; daher geht die Reduction durch Spaltung der doppelten Bindung des an Carboxyl und Phenyl gebundenen C-Systems vor sich[1]); dagegen muss das negative Brom eben diesen negativen Kohlenstoff möglichst vermeiden. Da die an Phenyl gebundenen Kohlenstoffatome relativ am positivsten sind,[2]) so ist, gerade bei der Wasserstoffaddition zu Muconsäure, eine Tendenz zur Bildung von I vorhanden; in diesem Fall aber ist die Polaritätsdifferenz nur ausreichend, um die, bei einer solchen Säure leicht vor sich gehende Addition des Broms durch Aufhebung einer doppelten Bindung zum geringen Theil zu überwinden und es bildet sich II zum grössten Theil.

Bei der Phenylcinnamenylacrylsäure sollten sich vom Standpunkt der Thiele'schen und dem der obigen Vorstellungen, bei der Bromaddition verschiedene Körper bilden:

I (nach Thiele) $H_5C_6-C(COOH)=CH-CH=CH-C_6H_5 + Br_2$

$= H_5C_6-CBr(COOH)-CH_CH-CHBr-C_6H_5$

II (nach Michael) $H_5C_6-C(COOH)\dot{-}CH-CH\dot{-}CH-C_6H_5 + Br_2$

$= H_5C_6-C(COOH)\dot{-}CH-CHBr-CHBr-C_6H_5$

Das gewonnene Dibromid geht durch Einwirkung von Alkalien in Diphenyldihydrofuran über: ein Resultat, das nach Thiele[3]) nur unter Annahme von I zu deuten ist. Dieser Ansicht kann ich, wie folgende Interpretation klarstellt, nicht beipflichten:

I $H_5C_6-C(COONa)\dot{-}CH-CHBr-CHBr-C_6H_5 + 2\,NaOH$

$= H_5C_6-C(COONa)\dot{-}C\dot{-}CH-CHOH-C_6H_5 + 2\,NaBr + H_2O$

II $H_5C_6-C(COONa)\dot{-}C\dot{-}CH-CHOH-C_6H_5 = H_5C_6-C(COONa)(O)-CH\dot{-}CH-CH-C_6H_5.$

[1]) Vergleiche die Auseinandersetzung bei der Muconsäure.
[2]) Siehe oben S. 486. [3]) A. a. O. S. 201.

Wegen Ansammlung von negativen Einflüssen ist diese Säure unbeständig und zerfällt, unter Wasseraufnahme, in Natriumbicarbonat und Diphenyldihydrofuran. Die unter II ausgedrückte Umwandlung steht in ihrem Wesen dem von Gabriel und mir[1]) entdeckten und von Fittig[2]) verallgemeinerten Uebergang von $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren in Laktone zur Seite; sie ist eine Umlagerung, die theoretisch bei der obigen Constitution erwartet werden sollte. Durch Erhitzen des Dibromids mit Diäthylanilin entsteht das Cornicularlacton, welches nach I nur auf eine umständliche und sehr unwahrscheinliche Weise erklärt werden kann, während die Bildung derselben aus II eine directe Folge der Constitution ist.[3])

Sämmtliche Erklärungen, die Thiele zur Stütze seiner Hypothese anwendet, sind auch directe Folgen der meinigen. Da bei der Ketonreduktion der Wasserstoff an Sauerstoff geht und z. Thl. die Bindung der ungesättigt gewordenen Kohlenstoffatome zweier Moleküle stattfindet[4]), so ist es nicht, wie Thiele meint, befremdend, dass der gleiche Vorgang beim Benzyl oder beim Benzylaceton wieder vorkommen. Der Uebergang des Phorons in Triacetonamin, zu dessen Erklärung die neuen Annahmen nöthig sein sollen, ist ebenfalls durch regelrechte Anlagerung und innermolekulare Addition leicht verständlich:

$$(H_3C)_2{=}C{-}CH{-}CO{-}CH{=}C{<}(CH_3)_2 + NH_3$$
$$= (H_3C)_2{=}CNH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH{=}C{<}(CH_3)_2$$
$$= (H_3C)_2{=}C{<}\begin{matrix}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}C{<}(CH_3)_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NH\end{matrix}.$$

Wenn nicht weiter auf diesen Gegenstand eingegangen wird, so geschieht es in der Ueberzeugung, dass durch die weitere Verfolgung der schönen Untersuchungen von Thiele der experimentelle Beweis der Unhaltbarkeit seiner Erklärungsweise unverkennbar zu Tage treten wird.

---

[1]) Ber. **10**, 1558. [2]) Das. **16**, 373. [3]) Vgl. Thiele, S. 205.

[4]) Vom Standpunkt der Theorie aus muss der Ersatz von Wasserstoff des Formyls im Aldehyd durch Methyl die Pinakonbildung begünstigen, da die Verwandtschaft des Kohlenstoffs mehr als die des Sauerstoffs zu Wasserstoff vermindert, während gleichzeitig die Polymerisationsfähigkeit des Kohlenstoffs vermehrt wird. Der bei der Muconsäure angenommene Verlauf der Reduction ist, unter entsprechenden Umständen, systematisch auch in der anorganischen Chemie anzuwenden.

Das Methylen ist ein altes Ziel der organischen Chemie; es war aber J. U. Nef[1]) vorbehalten, nicht das Methylen selbst, sondern Methylenbrillen zu entdecken, die ihm ermöglicht haben, die vorübergehende Methylenbildung bei so vielen organischen Erscheinungen zu erkennen. Der Weg, welcher Nef zu dieser Endeckung geführt hat, ist einfach. Man muss die genetischen Beziehungen, die zwischen den organischen Hauptprocessen walten, völlig verkennen; Thatsachen in grösster Anzahl durch unbegründete Annahmen erklären; Versuche, die einfache Deutungen zulassen, durch gezwungene Behauptungen beweisen; die eigenen Versuche verkennen; vor allem aber ein gefälliges Dissociationsmittel bei jeder Gelegenheit bereit halten und zu theoretischen Erklärungen anwenden, einerlei ob irgend ein erkennbarer Grund dazu vorliegt.

Nicht die ganze Nef'sche Arbeit soll hier einer Kritik unterzogen werden, nur der Inhalt derselben von Seite 237 bis 262 wird besprochen. Durch Einführung von zwei Phenylen in Methylalkohol wird nicht allein ein hochsiedender Körper gebildet, sondern auch die Verwandtschaft von Hydroxyl und dem übrigbleibenden Wasserstoff zum Kohlenstoff vermindert, wodurch die gegenseitige Einwirkung von zwei Molekülen unter Wasserabspaltung, sowie die Oxydationsfähigkeit begünstigt wird. Linnemann[2]) hat nun gezeigt, dass beim längeren Erhitzen des Benzhydrols dasselbe in Benzhydroläther übergeht, und Nef[3]) stellt eine Reihe von Versuchen an, aus denen hervorgeht, dass beim stundenlangen Erhitzen von Benzhydrol oder dessen Aether im offenen Gefäss auf 300° ein Gemisch von Tetraphenyläthan, Benzophenon und Diphenylmethan gebildet wird. Eine Wasserabspaltung aus Benzhydroläther müsste zum Tetraphenyläthylen führen; man erhitzt daher ein Gemisch von einem leicht reducirbaren und leicht oxydirbaren (Benzhydrol) Körper und noch dazu Wasser bei höherer Temperatur. Es findet daher Oxydation und Reduktion statt:[4])

$$\begin{matrix}(H_5C_6)_2{=}C\\ \vdots\\ (H_5C_6)_2{=}C\end{matrix} + (C_6H_5)_2{-}CHOH + H_2O = \begin{matrix}(H_5C_6)_2{=}CH\\ |\\ (H_5C_6)_2{=}CH\end{matrix} + (H_5C_6)_2{-}CO + (H_5C_6)_2{-}CH_2 + H_2O.$$

[1]) Ann. Chem. 298, 202. [2]) Das. 133, 6. [3]) A. a. O. S. 237.

[4]) Gleichzeitig wird auch etwas Benzhydrol durch das Wasser in Diphenylmethan und Benzophenon überführt, und das Keton entsteht wohl auch durch directe Oxydation.

Führt man den Versuch mit Benzhydrol so aus, dass das gebildete Wasser zurückfliesst, so unterbleibt die Tetraphenyläthanbildung, wie ohne weiteres verständlich ist, und es entstehen nur Diphenylmethan und Benzophenon. Hier wirkt daher das Wasser bei der höheren Temperatur oxydirend und reducirend auf Benzhydrol (sowie auf seinen Aether); erhitzt man den Benzhydroläther im trockenen Sauerstoff, so findet nur Oxydation unter Bildung von Benzophenon statt. Die Fähigkeit des Wassers, schon bei weit niedrigerer Temperatur oxydirend und reducirend auf geeignete Körper zu wirken, ist eine der bestermittelten organischen Umsetzungen, und man wird vergebens in diesen Thatsachen einen zwingenden Grund für die angenommene Bildung von Diphenylmethylen suchen. Man vergleiche nun die Nef'sche Erklärung! Aus dem Hydrol entsteht zuerst Diphenylmethylen, welches mit vorhandenem Benzhydrol durch Addition den Aether bildet; letzterer zerfällt wieder in Diphenylmethylen und Wasser, die dann „zwar sich auch wieder zu Benzhydroläther bezw. Benzhydrol vereinigen können (und werden), sich aber schliesslich auf Grund der grossen Affinität des zweiwerthigen Kohlenstoffs für Sauerstoff unter Bildung von Benzophenon und Freimachung von nascentem Wasserstoff umsetzen werden.“[1]) Wird das Wasser theilweise entfernt, so vereinigen sich die im Ueberschuss vorhandenen Diphenylmethylene, zu Tetraphenyläthylen, welches dann „vorzugsweise“ zu Tetraphenyläthan reducirt wird. Warum vorzugsweise? denn es ist nicht Diphenylmethylen vorhanden, und sollte nicht dieses Radical viel leichter als Tetraphenyläthylen reducirbar sein? Dieselbe Gedankenverwirrung findet sich wieder bei der Discussion der Zersetzung von Benzilsäure und einigen andern Substanzen[2]).

Ich gehe daher zu der Nef'schen Erörterung von doppelten Umsetzungen über. Die Bildung von Vinylbromid vermittelst Kali, und „die Beobachtung Sabanejeff's, nach welcher es bei Gegenwart von Alkohol mittelst Zinkstaub in Aethylen, $CH_2=CH_2$, übergeht, beweisen schon an und für sich, dass Aethylenbromid bei höherer Temperatur sich in zwei Richtungen, I. in $\dot{C}H_2-\dot{C}HBr+HBr$, II. in $\dot{C}H_2-CH_2$ und

[1]) Ann. Chem. 287, 240. [2]) Das. S. 241–246.

Br—Br dissocirt. In alkoholischer Lösung werden deshalb einzelne Moleküle von Aethylenbromid fortwährend in diesen Richtungen dissociiren."[1]) Ich suche vergebens, wie diese Thatsachen „schon an und für sich" die Berechtigung eines solchen Schlusses beweisen und bin der festen Meinung, dass, wenn Aethylenbromid in alkoholischer Lösung in Brom und Bromwasserstoff sich zersetzt, diese Entdeckung nicht bis vor kurzem unbemerkt geblieben wäre. Auf der folgenden Seite findet sich die Angabe, dass Aethylchlorid und alkoholisches Kali oder Ammoniak wahrscheinlich nicht direct Aether oder Aethylamin, sondern Aethylen geben, welches sich mit dem Alkohol oder Ammoniak verbindet, und da die Thatsachen ausschliesslich zu Gunsten dieser Ansicht sprechen, „so finden doppelte Umsetzungen oder Substitutionen zwischen zwei Molekülen niemals statt."[2]) Auch diesen Schluss finde ich nicht gerade logisch, obwohl die Erklärung der Bildung von Aethylamin aus Aethylchlorid und Ammoniak als Substitution wohl von vielen Chemikern nicht acceptirt wird, denn man ist daran gewöhnt, dieselbe als eine Additionsreaction anzusehen. Es wäre interessant zu erfahren, wie Nef die Einwirkung von Trimethylamin auf Aethyljodid erklärt? Bildet sich auch hier Aethylen, und hat das Tetraäthylammoniumjodid etwa die Constitution

$$H_3C—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2HJ \text{ oder } \begin{matrix}(C_3H)\\ |\\ (C_3H_7)_3\end{matrix}\!\!>\!\!NHJ?$$

Wäre diese Erklärung statthaft, so müsste die gemischte Aetherbildung leichter bei sekundären als bei primären und am leichsten bei den tertiären Jodiden und Natriumäthylat stattfinden, da die Leichtigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung und die Additionsfähigkeit der gebildeten Alkylene einem solchen Verhältnisse folgen. Es weiss doch Jedermann, dass die Aetherbildung bei den sekundären und noch mehr bei den tertiären Jodiden schwierig, und mit schlechter Ausbeute, oder gar nicht ausführbar ist, da dieselben zum Theil oder gänzlich in Alkylene übergehen. Weitere Beispiele sind fast überflüssig; es sei jedoch auf die gänzliche Zersetzung von β-Halogenpropylen vermittelst Natriumäthylat in Allylen hingewiesen, während diesem Kohlenwasserstoff eine ungleich grössere Additionsfähig-

[1]) Ann. Chem. 287, 247. [2]) Das. S. 248.

keit, als dem Aethylen zukommt, und bei hoher Temperatur sogar Alkohol addirt, um β-Aethoxylpropylen zu bilden.[1]) „Die Thatsachen sprechen ausschliesslich zu Gunsten dieser Ansicht“[2]), liest man mit Erstaunen, denn man findet, dass bei den darauffolgenden Erklärungen die Methylenhypothese sich hauptsächlich auf die Bildung von unerquicklichen Harzen aus Benzylderivaten gründet.[3])

Die Seiten 252—256 seien übergangen; denn es handelt sich nur um seit lange wohlbekannte Thatsachen, denen keine Stütze zur Methylenhypothese zu entnehmen ist. Die Seiten 256—265 sind der Anwendung der Methylenhypothese auf Natriummalonester und verwandte Körper gewidmet, und hier findet man Beweise genug, dass Nef selbst die einfachsten Reactionen nicht verstehen kann. Goldthwaite hat unter seiner Leitung das Verhalten von Bromcyanessigäther gegen Natrium, Natriummalon- und Natriumcyanessigäther und Anilin untersucht, und dabei die ausschliessliche Bildung von Dicyanfumaräther bewiesen[4]); es wirken daher die obigen Körper „nur als Dissociationsmittel“, indem sie Bromwasserstoff abspalten, um Cyanmethylencarbonester zu bilden. Malon- und Cyanessigester besitzen offenbar geringere saure Eigenschaften als Bromcyanessigester, und wenn diese Substanzen unter den gegebenen Bedingungen nicht durch Addition aufeinander einwirken, so muss Natriumbromcyanessigester entstehen. Dieses Natriumderivat geht nun, analog der Bildung von Dicarbintetracarbonester aus Natriumchlormalonester[5]), in Dicyanfumarester über.[6]) Der Grund, dass Bromcyanessigester auf Natriummalonester unter Salzbildung wirkt, dagegen aus Brommalon- und Natriummalonester s-Acetylentetracarbonester entsteht, muss durch die grössere Reactionsfähigkeit des Brommalon- gegenüber dem Bromcyanessigester bedingt sein. Es wird Niemand, der die Additionsvorgänge versteht, im geringsten erstaunen, dass grosse Polaritätsdifferenzen von zwei ungesättigten Kohlenstoffatomen Additionen veranlassen können, die sonst ausbleiben würden,

[1]) Faworsky, dies. Journ. [2] 37, 582; 44, 215.
[2]) Ann. Chem. 237, 248. [3]) Das. S. 250—251. [4]) Das. S. 258.
[5]) Conrad und Guthzeit, Ann. Chem. 214, 76.
[6]) Die Bildung desselben vermittelst Natriums ist wohl ohne weiteres verständlich. Bromcyanessigester hat wohl genügend saure Eigenschaften, um ein salzartiges Derivat mit Anilin zu bilden.

und die Addition von dem einen sehr reactionsfähigen Wasserstoff enthaltenden Malonester zu Aethylidenmalonester, während zu Crotonester dieselbe nicht erfolgt, entspricht nur unseren Kenntnissen. Für Nef ist dies ein Grund, dass sämmtliche Reactionen des Natriumacetessigesters und der verwandten Körper nach der Methylenauffassung vor sich gehen müssen. Natriumäthylat soll die Addition von Malonester zu $\alpha\beta$- ungesättigten Estern veranlassen, weil es „als Dissociationsmittel" wirkt, dasselbe „führt (durch Induction?) den ungesättigten Körper in den nascenten Zustand (CH—CH) und bewirkt so, dass eine Absorption des freien Malonsäureäthers viel leichter eintreten kann"[1]). Es muss daher Malonester in absolut alkoholischer Lösung unverändert neben Natriumäthylat existiren, und diese für seine Hypothese so wichtige Annahme begründet Nef durch die Bemerkung, dass Natriummalonester durch Wasser gänzlich zersetzt wird; es wird das Natriumderivat deshalb selbst bei Gegenwart von überschüssigem Natriumäthylat grösstentheils im freien Zustande vorhanden sein. Unglücklicherweise ist der „scharf" von Nef gebrachte Beweis der Neutralität von Malonester nur auf seine unrichtigen Versuche zurückzuführen[2]), und es bildet die Addition von festem Natriummalonester zu den ungesättigten Estern fast die vortheilhafteste Methode jener Addition[3]). Weiter kann Natriumäthylat nur als Dissociationsmittel wirken, weil Knoevenagel[4]) bewiesen hat, dass primäre und sekundäre, nicht aber tertiäre[5]) Amine die nämlichen Additionen bewirken können.

Ich hatte beabsichtigt, auf diese interessante Beobachtung erst später einzugehen, muss aber nun dieselbe hier kurz besprechen. Acetessigester addirt bekanntlich Ammoniak, sowie primäre und sekundäre Amine, um β-Buttersäureesterderivate zu bilden, die leicht unter Wasserverlust in Crotonesterderivate übergehen; es ist aber eine solche Addition bei den tertiären Aminen offenbar unmöglich. Mit dieser Eigenschaft ist, meiner Ansicht nach,

[1]) S. 262.

[2]) Michael, dies. Journ. [2] 46, 194; Conrad und Gast, Ber. 31, 1889; Willstätter, Das. 32, 1276.

[3]) Michael und Schulthess, dies. Journ. [2] 45, 55.

[4]) Ann. Chem. 281, 25.

[5]) Nef wird ersucht, diese Thatsache nach seiner Hypothese zu erklären.

die von Knoevenagel beobachtete Thatsache in Verbindung zu bringen. Es entsteht daher aus Acetessigester und Dimethylamin ein Additionsprodukt, und, indem $N(CH_3)H_2$ an den relativ negativen Kohlenstoff übergeht, findet die weitere Addition gerade wie beim Natriumacetessigester statt. Die beiden Reactionen seien durch Formeln dargestellt, und zwar der Uebersicht wegen werden die Phasen getrennt:

$$H_3C-CONa-CH-COOC_2H_5 + H_2C-CH-COOC_2H_5$$
$$= H_3C-C(-O-)=CH-COOC_2H_5 + H_2C-CHNa-COOC_2H_5$$
$$= H_3C-CO-CH(-CH_2-CHNa-COOC_2H_5)-COOC_2H_5$$

$$H_3C-C(OH)(N(CH_3)_2)-CH_2-COOC_2H_5 + H_2C-CH-COOC_2H_5$$
$$= H_3C-C(-O-)=CH-COOC_2H_5 + H_2C-CHN(CH_3)_2H_2-COOC_2H_5$$
$$= H_3C-CO-CH(-CH_2-CHN(CH_3)_2H_2-COOC_2H_5)-COOC_2H_5.$$ [1])

Es wird nun das gebildete Salzderivat zum Theil durch Acetessigester zersetzt, indem die ursprünglichen Substanzen wieder aufeinander einwirken, und daher kommt es, dass geringe Mengen Natriumäthylat oder Amin verhältnissmässig viel Additionsprodukt zu bilden vermögen. [2])

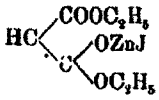
„Für diese Interpretation der Reaction spricht ganz bebesonders“ [3]) die Bildung von Aethylmalonester bei der Behandlung von Malonester mit Zink und Aethyljodid. In diesem Fall ist es „unmöglich“, dass ein Zinkderivat sich bilden kann; das Zink dissocirt also das Aethyljodid in nascentes Aethylen, welches dann Malonester „absorbirt“. Vor dem Erscheinen der Nef'schen Arbeit hatte diese Reaction mich auch interessirt, und ich stellte folgende Versuche zur Erklärung derselben an

[1]) Selbstverständlich wird Natrium oder Dimethylammonium zuletzt an den negativsten Sauerstoff kommen.

[2]) Da Acetessig- und Malonester Substanzen von relativ geringer Acidität sind, so wird eine grössere Neutralisation der positiven Metalle durch Vorhandensein von viel Ester erreicht. Es stellt eine Lösung von Acet- und Natriumacetessigester wohl ein dynamisches Gemisch dar, indem sich das Metall in fortwährenden Umtausch befindet. Je mehr daher vom Additionsprodukt da ist, desto völliger wird das Metall neutralisirt

[3]) Nef, S. 263.

Bringt man Zinkäthyljodid[1]) in ätherischer Lösung mit Malonester zusammen, so findet, trotz der Versicherung von Nef über die Neutralität des Esters, sofort eine lebhafte Einwirkung statt, indem Aethan sich entwickelt.[2]) Es hatte sich offenbar ein Derivat von der Constitution



gebildet, und beim Erhitzen desselben mit Aethyljodid entsteht, wie ich mich durch Versuche überzeugte, Aethylmalonester. Beim Erhitzen des obigen Gemisches entsteht Zinkäthyljodid, und wie auseinandergesetzt ist, geht nun die Reaction weiter. Es hat daher keine Noth, vor der Hand unsere Vorstellungen über die Einwirkungsweise von Aethyljodid auf Natriummalonester aufzugeben.

Herr Hessler[3]) hat gefunden, dass neben Mono- auch etwas Diäthylcyanessigester aus Natriumcyanessigester entsteht, dagegen mit Benzylchlorid viel Di- und wenig Monobenzylderivat. Hier ist hier wieder die Methylenhypothese nothwendig! Wird Nef, der doch so viel mit diesen Körpern gearbeitet hat, niemals verstehen, dass Aethylcyanessigester eine geringere, Benzylcyanessigester eine grössere Acidität als Cyanessigester besitzt? In diesem Falle wird er diese Resultate ohne weiteres verstehen.

Ich könnte auf gleiche Weise die ganze Arbeit von Nef beleuchten, glaube aber, dass ich mit der obigen Kritik meinen Zweck wohl erreicht habe. Es scheint, als ob man einem Zeitpunkt nahe ist, wo ein tieferes Verständniss des Verlaufes von organischen Processen zu erwarten ist, und es lag mir daran, dass die neuen Ideen in ihrer Entwicklung nicht durch solche unmögliche Hypothesen einen Rückschritt erfahren.

Es wurde schon angeführt, dass Nef seine eignen, zum Theil sehr interessanten experimentellen Resultate nicht zu interpretiren vermag, und in der That liegt die Existenz der

---

[1]) Diese Substanz ist es, welche die Addition von Aethyl und Wasserstoff zu ungesättigten Estern ermöglicht (Michael, Ber. 29, 1791). Wendet man Zinkalkyl an, so geht die Reaction in einer anderen Richtung. Diese Versuche werden unter der Addition zu Säuren beschrieben.

[2]) Der Zusatz von Malonester soll allmählich geschehen.

[3]) Nef, S. 235.

Methylenhypothese theilweise in diesem Umstand. Oben[1]) wurde gezeigt, dass die Existenz eines zweiwerthigen Kohlenstoffatoms durch Verminderung der Polymerisationsfähigkeit des betreffenden Kohlenstoffatoms möglich sei, und dass man diesen Zustand durch Ansammlung von negativen Atomen oder Radicalen erreiche. Gleichzeitig findet eine Vermehrung der Abspaltungsleichtigkeit von an dieses Kohlenstoffatom gebundenem Wasserstoff statt, wodurch ein ungesättigter Zustand in Folge der Abspaltung von zwei an ein solches Kohlenstoffatom gebundenen Atomen möglich wird. In diesen Verhältnissen scheint mir das Methylenproblem zu liegen.

Zu meinem Bedauern muss ich wieder auf einige frühere Angaben, die von Nef[2]) kritisirt wurden, zurückkommen, und ich glaube die Discussion am besten zu beenden, indem ich die betreffenden Stellen anführe. „Es lässt sich aber nicht verkennen, dass eigentlich zwei isomere stabile Natriumacetessigäther aus der unbeständigen Verbindung entstehen sollten, da der stark negative Carbonylsauerstoff des Carbäthoxyls gewiss eine bedeutende Verwandtschaft auf das Natrium ausübt. Demnach sollte neben der Verbindung[3]) $CH_3-CONa-CH-COOC_2H_5$ auch eine gewisse Menge von

$$CH_3CO-CH-C\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix}$$

entstehen."[4]) Schon damals, als dieser Satz geschrieben wurde, hatte ich das Vertheilungsprincip im Auge, und ich bin, heute wie damals, der Ueberzeugung, dass, obwohl der Carbonylsauerstoff negativer im Acetyl als im Carbäthoxyl ist, sich doch ein geringer Theil des Natriums am Carbäthoxyl befindet. Einige Seiten vor diesen Betrachtungen wurde darauf aufmerksam gemacht, dass nach vorhandenen Angaben dem Natriumacetessigester je nach der Darstellungsweise eine verschiedene Löslichkeit in Aether zukommt; er scheint daher in zweifachem Zustande zu existiren; zugleich wurde die Absicht ausgesprochen, diese Frage experimentell zu bearbeiten. Nef[5]) hat aus diesen in meiner Arbeit ganz getrennt gehaltenen Stellen

[1]) S. 297. [2]) Ann. Chem. 266, 57.
[3]) Michael, dies. Journ. [2] 37, 488.
[4]) Das. 479. [5]) Ann. Chem. 276, 241.

entnommen, dass ich die gesonderte Existenz von zwei Natriumacetessigestern angenommen habe, und besteht immer noch auf dieser Behauptung.[1])

Das Verhalten von Nef, meinen Anschauungen gegenüber, erinnert mich an folgende Sätze Liebig's[2]): „Herr ... ist einer von denen, welche Bergbau auf den Raub treiben; wenn er in Erfahrung bringt, dass irgend ein Chemiker in einer Untersuchung begriffen ist, die ihm werthvolle Resultate verspricht, so übernimmt er es nicht, ihm zu helfen oder Dienste zu leisten, oder die Last mit tragen zu helfen, sondern, den Corsaren gleich, versucht er, ihn nach einer ganz besondern Richtung hin zu erleichtern." Eine Zeit lang von meinen experimentellen Arbeiten abgehalten, fand ich, dass Nef[3]) sich der weiteren Erschliessung des von mir eröffneten Feldes bemächtigt hat, und zwar deshalb, weil meine Auffassung von der Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf Natriumacetessigester unrichtig sein solle. Der vermeintliche Beweis eines solchen Thatbestands war nicht allein falsch, sondern die Mehrzahl der Angaben in der betreffenden längeren Arbeit sind als unrichtig erkannt worden. Seitdem hat Nef keine Gelegenheit versäumt, meine theoretischen Ansichten als seine eignen dem Publikum vorzutragen. Seine Methode scheint hauptsächlich darin zu bestehen, die Auffassungen auf eine unverständliche Weise etwas zu modificiren, oder, wie bei der jetzt als richtig anerkannten Beziehung von Nitromethan zu seinem Natriumderivat, einige neue, zum Theil gar nicht zutreffende Versuche anzustellen, und dann meine, durch vorhandene Thatsachen schon sicher gestellten Ansichten ohne Aenderung als die seinigen vorzutragen. Ich glaube kaum, dass eine solche Methode, Entdeckungen zu machen, auf die Dauer sich erhalten kann.

4. Reductionsvorgänge.

Die geläufige Hypothese der mehrfachen Bindung hat ihren nachtheiligen Einfluss in fast jedem Gebiet der Chemie hinterlassen; sie ist schuld daran, dass die Reduktionsvorgänge

[1]) Die übrigen Bemerkungen von Nef (das. 242—245) glaube ich übergehen zu können.

[2]) Ann. Chem. **36**, 89.

[3]) Das. 266, 52.

heute noch nicht richtig aufgefasst sind.[1]) Es ist schon oben[2]) darauf hingewiesen, dass die Aufhebung einer doppelten Bindung durch die Verwandtschaft der ungesättigten Atome geschieht, weshalb, nach obiger Auffassung, eine gleichzeitige Addition vor sich gehen muss. Demgemäss führt die Reduction von $X=Y$ direct zu $HX-YH$, und von

$$X\begin{matrix}\diagup Y\\ \diagdown Y\end{matrix} \text{ zunächst zu } HX\begin{matrix}\diagup YH\\ \diagdown Y\end{matrix},$$

dann zu $H_2X=(YH)_2$. Nach dem in dieser Arbeit angenommenen Standpunkt ist die mehrfache, der einfachen Bindung gegenüber, einerseits durch grössere Selbstsättigung, andererseits durch Vorhandensein einer grösseren potentiellen chemischen Energie charakterisirt; und im obigen Beispiel muss daher der Wasserstoff zunächst sich dem der ungesättigten Atome zuwenden, welches zu ihm die grösste Verwandtschaft besitzt. Angenommen, dass es sich um Y handelt, so wird die erste Reduktionsstufe durch $-X-YH$ dargestellt und der weitere Verlauf der Reaction ist ganz von dem chemischen Charakter von X abhängig. Wenn dasselbe eine Affinität für Wasserstoff besitzt, die der vom ungesättigten X für sich selbst bedeutend überlegen ist, so wird sich fast ausschliesslich $HX-YH$ bilden; ist aber das Verhältniss umgekehrt, so entsteht zum grössten Theil

$$\begin{matrix}X-YH\\ |\\ Y-YH\end{matrix}$$

und unter Umständen ist die Bildung eines entsprechenden Gemisches der beiden Körper vorauszusehen. Beim

$$X\begin{matrix}\diagup Y\\ \diagdown Y\end{matrix} \text{ bildet sich zunächst } -X\begin{matrix}\diagup YH\\ \diagdown Y\end{matrix}, \text{ dann } =X\begin{matrix}\diagup YH\\ \diagdown Y\end{matrix}$$

oder

$$\begin{matrix}X\begin{matrix}\diagup YH\\ \diagdown Y\end{matrix}\\ |\\ X\begin{matrix}\diagup Y\\ \diagdown YH\end{matrix}\end{matrix},$$

[1]) Die früher vorgebrachten Experimente zur Stütze dieser Hypothese sind beweislos. Vgl. A. Michael, Amer. Chem. Journ. 5, 196.

[2]) Dies. Journ. [2] S. 299.

und der mögliche weitere Verlauf der Reaction ergiebt sich aus den vorhergehenden Betrachtungen.

Diese Auffassung sei zunächst durch einige anorganische Beispiele erläutert. Nach Dunstan und Dymond[1]) geht die Reduktion von Stickoxyd durch Eisenoxydul nur langsam und unvollkommen vor sich, indem Stickstoff, mit wenig Stickoxydul gemengt, gebildet wird; bringt man aber Kali mit in die Reaction, so bildet sich nebenbei auch Kaliumhyponitrit. Vom Standpunkt der mehrfachen Bindung führt die Reduktion von N = O sofort zu HN—OH; da aber ein relativ so wenig negatives Stickstoffatom, wie das in diesem Radical, nicht zweiwerthig auftreten kann, so wird der weitere Fortgang der Reaction entweder unter Zerfall des Radicals in Stickstoff und Wasser oder durch Zusammentreten zweier derselben zu einem Hydrazinderivat, oder durch weitere Reduktion zum Hydroxylamin[2]) vor sich gehen. Die Bildung von untersalpetrigsaurem Salze ist von dieser Ansicht aus kaum verständlich.

Nach der neuen Vorstellung führt die Reduktion, da zwischen Stickstoff und Sauerstoff ein erheblicher Unterschied in ihrer Verwandtschaft zu Wasserstoff existirt, zuerst zu —N—OH, und der weitere Verlauf wird von den obwaltenden Bedingungen abhängen. Ist kein Alkali zugegen, so findet keine oder nur geringe Polymerisation des Stickstoffs statt; kann sich aber —N—OK bilden, so wird nicht nur die Polymerisationscapacität des Stickstoffs vergrössert, sondern seine Affinität zu Wasserstoff vermindert, und die Tendenz des Reactionsverlaufs ist nun auf die Bildung des untersalpetrigen Salzes[3]) gerichtet.

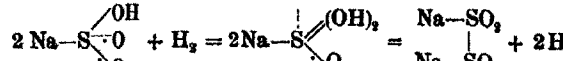
Die Bildung von hydroschwefligsaurem Natrium, durch Reduktion von saurem Natriumsulfit, steht obiger Reaction zur Seite. Im Sulfit ist wegen der grösseren Affinität des Schwefels zu Natrium gegenüber Sauerstoff das Metall an ersteres Element gebunden, und dadurch wird der die Polymerisationsfähigkeit des Schwefels vermindernde Einfluss des Sauerstoffs bedeutend abgeschwächt. Wird nun noch dazu

[1]) Journ. Chem. Soc. 51, 648.

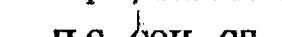
[2]) Selbstverständlich ist es möglich, dass die Reaction sich nach mehreren Richtungen vollzieht.

[3]) Vgl. diesen Band S. 297.

Wasserstoff eingeführt, so kommt diese Grundeigenschaft des Schwefels zum Vorschein:



Bei den Kohlenstoffderivaten kommt der Verlauf des Reduktionsvorganges am deutlichsten zum Vorschein, und es soll durch ein weiteres Beispiel [1]) nachgewiesen werden, dass der Fortgang der Processe nicht von einer hypothetischen doppelten Bindung, sondern von den Affinitätsverhältnissen der ungesättigten Atome abhängig ist. Die erste Stufe der Reduktion des Carbonyls zu Aldehyden oder Ketonen ist —C—OH, und der weitere Verlauf der Reaction hängt von der relativen Positivität des Kohlenstoffs in der Weise ab, dass, je grösser dieselbe ist, desto mehr sich das Streben des Elements zur Polymerisation zeigt. Um so geringer ist dagegen seine Verwandtschaft zu Wasserstoff. Die Reduktion des Aethylaldehyds führt, soweit bekannt ist, nur zum Alkohol; bringt man im ersteren Körper ein Methyl an die Stelle vom Formylwasserstoff, so wird, der räumlichen Nähe und der grösseren chemischen Plasticität des Kohlenstoffs wegen, relativ eine bedeutend grössere Erhöhung der Positivität bei diesem Element, als beim Sauerstoff stattfinden: eine Aenderung, die nach beiden Richtungen hin die Polymerisation des Kohlenstoffs begünstigt. Bei der Reduktion des Acetons geht daher ein Theil des Körpers, durch Bildung von



und Polymerisation des ungesättigten Kohlenstoffs, in Pinakon über. [2])

Bekanntlich wirkt alkoholisches Kali gleichzeitig oxydirend und reducirend auf Aldehyde ein, indem neben einem Gemisch von Säuren und Carbinolen auch Alkylencarbinole

[1]) Vgl. diesen Band S. 300.

[2]) Leider findet man die Ausbeute nur beim Aceton angegeben; es kann sich aber bei den Homologen desselben, vom theoretischen Standpunkt aus, nur um eine relativ geringe Aenderung bei der Pinakonbildung handeln. Jetzt, nachdem die theoretische Wichtigkeit der Entstehung von Nebenprodukten erkannt ist, darf man wohl hoffen, dass ein mehr quantitatives Zeitalter in der Bearbeitung von organischen Reactionen bevorsteht.

entstehen; eine Körperklasse, die den Pinakonen zur Seite steht.[1]) Da bei dieser Reaction

$$C_nH_{2n+1}-\overset{|}{C}HOH$$

in Gegenwart von alkoholischem Kali entsteht, so wird man mit Sicherheit annehmen können, dass das Radical wenigstens zum Theil in $C_nH_{2n+1}-\overset{|}{C}HOK$ übergeht, wodurch die Bildung von pinakonähnlichen Derivaten offenbar begünstigt wird. Der Theorie entsprechend, beeinflusst in gleicher Weise der Ersatz von Hydroxylwasserstoff durch Kalium, oder von Formylwasserstoff durch Methyl den Verlauf der Reaction. Von Kohlendioxyd ausgehend, ist nach der Hypothese der mehrfachen Bindung die Ameisensäure als erstes Reduktionsprodukt anzusehen, und es gelang Kolbe und Schmitt[2]), diese Reduktion auszuführen; aber dass damit die Ameisensäure nicht wirklich als erste Reduktionsstufe bewiesen worden ist, kann man nach Analogie schliessen, da Erhitzen von Kohlendioxyd mit Kalium zur Synthese von Kaliumoxalat geführt hat.[3]) Bei diesem Versuche bildet sich zunächst $-C\begin{matrix}OK\\ \cdot\\ O\end{matrix}$, und durch Anwesenheit des Kaliums wird die Negativität des Kohlenstoffs derartig abgeschwächt, dass eine C-Polymerisation mit Bildung des Oxalats vor sich geht. Der nächste Schritt bei der Reduktion führt noch nicht zur Ameisensäure, sondern es sollte das Zwischenprodukt

$$C\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}$$

entstehen, und, da man aus den Untersuchungen von Claisen und W. Wislicenus weiss, dass Hydroxyl an ungesättigten Kohlenstoff gebunden, bestehen kann, wenn letzterer Grundstoff genügend negativ ist, so ist der Uebergang von $C(OH)_2$ in Ameisensäure keineswegs eine nothwendige Folge. Ist Kalihydrat gegenwärtig, wie beim Versuch von Kolbe und Schmitt, so bildet sich

[1]) Fossek, Monatsh. 4, 664; 11, 383.
[2]) Ann. Chem. 119, 251.
[3]) Drechsel, Ann. Chem. 146, 140.

und ein solches Produkt wird sicherlich sich in Kaliumformiat umwandeln. Als nächst folgendes Produkt der Reduktion ist

anzusehen, und durch die Gegenwart der Wasserstoffatome kann der Kohlenstoff wieder polymerisationsfähig werden, in welchem Fall sich Orthoglyoxal bilden würde. Es liegt demnach die Möglichkeit vor, dass ein Derivat der Aethylreihe sich direct bei der Reduktion des Kohlendioxyds bilden kann. Um die Bildung der Ameisensäure zu vermeiden, hat Baeyer[1]) bei der Aufstellung seiner bekannten Hypothese angenommen, dass CO_2 von Chlorophyll im Sonnenlicht in CO und O zerlegt wird; eine Zersetzung, die durch die vermuthete Fähigkeit des Chlorophylls sich mit CO zu verbinden verursacht sein dürfte; indessen liegt kein Grund vor, dass eine solche Annahme berechtigt ist. Auch spricht alles gegen die Annahme der Entstehung von dem darauffolgenden Reduktionsprodukt, dem den Pflanzen schädlichen Formaldehyd. Wäre die Verbindung als eine der Assimilationsstufen des Kohlendioxyds anzusehen, so wäre in der Pflanzenwelt die häufige Anwesenheit der Ameisensäure zu erwarten, was aber keineswegs der Fall ist.

Grössere Wahrscheinlichkeit kommt der Ansicht zu, dass die Muttersubstanz der Kohlenhydrate im Glycolaldehyd vorliegt, der sich leicht durch Reduktion des Glyoxals bilden würde. Die Bildung von letzterer Substanz ist vom chemischen Standpunkt aus verständlich[2]), sobald man die Hypothese der mehrfachen Bindung bei Seite lässt, und es ist der Analogie nach nicht wahrscheinlich, dass dem Glycolaldehyd die der Pflanzenwelt höchst schädlichen Eigenschaften des Formaldehyds zukommen.

---

[1]) Ber. 3, 68.

[2]) Sollte der Versuch uns beweisen, dass die Reduktion von CO_2 zu Formaldehyd führt, so würde keineswegs daraus folgen, dass sich zuerst Glycolaldehyd in der Pflanzenzelle bildet, da wir nichts über die Wirkungsweise des Chlorophylls wissen.

Die Oxydationsstufen des Glycolaldehyds gehören nicht allein zu den verbreitetsten Stoffen, die im Pflanzenreich vorkommen[1]), sondern dieser Aldehyd besitzt, wie aus den Versuchen von Fenton[2]) hervorgeht, eine Polymerisationsfähigkeit zu Hexosen, welche die des Formaldehyds weit übertrifft, da es schon beim Erwärmen in einen solchen Körper übergeht.

Beim Rückblick auf den Gang der theoretischen Entwicklung in der organischen Chemie steht dem Chemiker heute klar vor Augen, dass jede neue Hypothese unbewusst einem grossen Ziele zustrebte, welches in der Structurchemie nur scheinbar gipfelte. Der nächste Schritt bestand in dem Versuche, die räumliche Lagerung der Atome im Molekül zu ermitteln, und eine Zeit lang glaubte man, durch einige sinnreiche und einfache Annahmen diese Erkenntniss erreicht zu haben. Die Natur liess sich aber nicht mit solcher Leichtigkeit erfassen, und die Lösung dieses offenbar höchst complicirten Problems liegt noch weit in der Ferne. Es ist doch ein sonderbarer Thatbestand, dass die weitere Entwicklung der Theorie heute gerade durch die Ausbildung der Steorochemie gehemmt ist; denn bevor nicht die Zuversicht auf diese, bis auf einige Folgerungen experimentell vernichtete Hypothese[3]) aus der Wissenschaft verschwindet, ist ein wesentlicher Fortschritt kaum zu erhoffen.

---

[1]) Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. 9, 639; Brunner und Chuard, Ber. 19, 595. Bekanntlich hat Liebig die Ansicht, dass Oxalsäure Muttersubstanz der Kohlenhydrate sei, auf die allgemeine Verbreitung von Salzen derselben begründet.

[2]) Journ. Chem. Soc. 67, 780; 71, 375; 75, 575. Fischer und Landsteiner (Ber. 25, 2559) zeigten, dass durch sehr verdünnte Natronlösung derselbe bei 0° in Tetrose übergeführt wird.

[3]) Ich habe im letzten Jahr die Unbrauchbarkeit der obigen Lehre und die merkwürdigen Erklärungen, die man zur Stütze derselben herbeigeholt hat, wieder erfahren. Liebermann (Ber. 28, 2240) hat die sehr interessante Beobachtung gemacht, dass Chlor und Zimmtsäure im Dunkeln nicht das bekannte Zimmtsäuredichlorid, sondern ein niedriger schmelzendes Alloisomeres liefert. Es gelang diesem Chemiker nicht, die Identität des Chlorids mit dem Allozimmtsäuredichlorid zu beweisen, noch ein ähnliches Derivat mit Brom zu gewinnen. Unter gewissen Be-

Es ist aber nicht allein die räumliche Lagerung der Atome, welche jetzt als nächstes Ziel der Chemie vorschwebt, sondern die gleiche Wichtigkeit liegt in der Erkenntniss, dass die Atome im Moleküle nicht vereinzelte Elementarstoffe sind, sondern dass ihre chemischen Eigenschaften auf den gesammten Einfluss, welche auf sie im Moleküle ausgeübt wird, zurückzuführen sind. Von diesem Standpunkt aus handelt es sich nicht nur um ein gewisses Element, sondern um dasselbe mit einer bestimmten Individualität; dasselbe ist nicht ein todter, sondern ein lebendiger Stoff. Durch das Erkennen dieser Individualität der Atome ist nicht allein der Weg angegeben, um die chemischen Eigenschaften der organischen Körper bis ins kleinste Detail zu ermitteln, sondern zur gleichen Zeit die räumliche Lagerung der constituirenden Atome. Hier ist der Weg vorgezeichnet, durch experimentelle Untersuchungen eine wirkliche Vorstellung der Configurationen von organischen Molekülen zu ermitteln, und es scheint mir, dass die Theorie der organischen Chemie an einem neuen Wendepunkte stehe, und dass zu ihrer weiteren Entwicklung sie diesen Weg betreten müsse.

Tufts College, Mass., U. S. A.

---

dingungen habe ich gefunden, dass Zimmtäthylester bis zu 40 % ein bei 28° schmelzendes, dem früher allein bei dieser Addition gefundenen alloisomeres Zimmtesterdibromid beigemischt liefert, und weiter, dass dieser Körper identisch mit dem Allozimmtesterdibromid ist. Nach diesem Resultat ist nicht mehr zu zweifeln, dass sich bei der Einwirkung von Chlor ebenfalls das Allozimmtsäuredichlorid bildet. Es entsteht daher aus der fumaroïden Zimmtsäure ein maleïnoïdes Additionsprodukt!

Da Liebermann die bei 134° schmelzende β-Bromzimmtsäure nicht erhalten konnte, behauptete er, dass dieselbe aus der Liste der Isomeren zu streichen sei. Ich (dies. Journ. 54, 111) habe dagegen behauptet, dass die Existenz des Körpers ausser Frage ist, und dass Liebermann meine Versuche bei gleichen Bedingungen nie wiederholt hat.

Die folgende Uebersetzung aus der Arbeit von Sudborough und Lloyd (Journ. Chem. Soc. 73, 87) ist ein Beitrag zu diesem Meinungsunterschiede. „Die zwei β-Bromzimmtsäuren wurden nach der Vorschrift von Michael und Browne mit solcher Leichtigkeit rein erhalten', dass die widersprechenden Angaben von Liebermann und Scholz unerklärlich sind.“ Auch bei der Addition von Jodwasserstoffsäure entstehen zwei β-Jodzimmtsäuren, und merkwürdiger Weise bildet sich Zimmtsäure bei der Reduktion aus den beiden Derivaten.

Einige Reactionen des Phrenosins, des Cerebro-Galactosids aus dem menschlichen Gehirn;

von

J. L. W. Thudichum, London.

Phrenosin, ein Educt des Gehirns des Menschen und einiger höherer Thiere, ist von mir im Jahr 1874 entdeckt, und seine Haupteigenschaften sind in den meine Untersuchungen enthaltenden Veröffentlichungen vor 1881 festgestellt worden Ich habe dieselben in diesem Journal[1]) und später mit neuen Versuchen[2]) mitgetheilt. Die Zusammensetzung und das Atomgewicht des Phrenosins sind durch die Formel $C_{41}H_{79}NO_8$ dargestellt, welche nicht nur aus der directen Analyse, sondern auch aus den Produkten seiner geregelten Zersetzung durch chemische Agentien, der Chemolyse hergeleitet ist. Die Produkte sind drei an Zahl, nämlich Neurostearinsäure, mit dem Schmelzp. von 84°, und deshalb nicht identisch, sondern isomer mit der gewöhnlichen Stearinsäure vom Schmelzp. 69,2°; zweitens Cerebrose, isomer der Dextrose, später als Galactose erkannt und deshalb als Cerebro-Galactose gekennzeichnet; und drittens Sphingosin, das einzige stickstoffhaltige Produkt, welches allen Stickstoff des Phrenosins enthält und ein Alkaloid von scharf bezeichnetem Charakter und vielen merkwürdigen Eigenthümlichkeiten darstellt. Die Chemolyse des Phrenosins, mag sie nun durch Säuren oder Alkalien bewirkt werden, erfolgt nach der folgenden Gleichung:

$$\overbrace{C_{41}H_{79}NO_8}^{\text{Phrenosin}} + 2H_2O = \overbrace{C_{18}H_{36}O_2}^{\text{Neurostearinsäure}} + \overbrace{C_6H_{12}O_6}^{\text{Galactocerebrose}} + \overbrace{C_{17}H_{35}NO_2}^{\text{Sphingosin}}.$$

Verhalten des Phrenosins zu Merkurinitrat und Salpetersäure in Wasser bei Abwesenheit von Alkohol.

Wenn Phrenosin in einem Mörser mit einer concentrirten Lösung von Merkurinitrat zerrieben wird, scheint es sich damit

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 1881, S. 19.
[2]) Das. 53, 1896, S. 80.

zu verbinden. Wird das Produkt mit Wasser gewaschen, so ist es ganz löslich in starker Salpetersäure, und wird daraus durch eine genügende Wassermenge wieder gefällt. Der völlig mit Wasser erschöpfte Niederschlag enthält kein Quecksilber; das Phrenosin ist in einen in Aether leicht löslichen Körper verwandelt, während Phrenosin in Aether ganz unlöslich ist; beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt dieser neue Körper als eine schneeweisse, harte Masse. Er lässt sich anfangs mit Wasser leicht waschen, schwillt aber dann an und verstopft das Filter, auf dem er sich etwa befindet. Anfangs opak, wird er allmählich durchscheinend und adhäsiv wie Stärke-Kleister; nimmt man ihn jetzt vom Papier und bringt ihn auf Glas und setzt ihn bei 28° dem Sonnenlicht aus, so zerfliesst er ganz, trocknet dann allmählich an der Oberfläche zuletzt ganz und ist nun in Aether leicht löslich. Die Wirkung des Lichts auf das Gelée befördert die Schmelzung und scheint den Process, ganz abgesehen von der Wirkung der Wärmestrahlen, zu beschleunigen.

Phrenosin-Merkurinitrat aus alkoholischer Lösung.

Phrenosin in heisser alkoholischer Lösung giebt mit concentrirter wässriger Lösung von Merkurinitrat einen dicken, weissen Niederschlag. Wird dieser mit Wasser und ein wenig Salpetersäure behandelt, so giebt er viel Merkurinitrat ab und das Filtrat wird durch Aetznatron schwarz gefällt. Fährt man mit dieser Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure fort, bis das Filtrat mit Natron keinerlei Niederschlag mehr giebt, so bleibt ein vollständig weisser Körper A übrig. Mit Aetznatron nimmt derselbe eine weisslichgelbe Farbe an, ohne alle Schwärze, so dass wohl kein Quecksilber im merkurösen Zustand gegenwärtig ist. Mit Schwefelammonium wird der Körper sogleich tief schwarz. Die isolirte schwarze Masse giebt an kochenden Alkohol einen in weissen Flocken beim Abkühlen krystallisirenden Körper ab. Der Niederschlag A ist ferner unlöslich in kochendem Alkohol, in Aether und Benzol. In einem trocknen Luftstrom auf 85°—100° erhitzt, wird er gelb und verliert etwa 2,25 % an Gewicht. Was dabei weggeht, ist Wasser, nicht Alkohol; das verdichtete Destillat gab mit der Jodoform-Reaction kaum eine Spur dieses Pro-

dukts. Die Verbindung enthält Kohlenstoff, Stickstoff und Quecksilber. Nachdem sie bei 100° die gelbe Farbe angenommen hat, ist sie in Aether mit gelber Farbe löslich.

In diesem Process erfährt das Phrenosin zunächst einen grossen Zuwachs an Quecksilber; 10 Grm. Phrenosin lieferten 38 Grm. des ersten, im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Niederschlags; nach Ausziehen mit sehr verdünnter Salpetersäure wog er nur 23 Grm. Der erste Niederschlag enthielt einen Ueberschuss von basischem Salz oder ein Oxyd, welches durch die verdünnte Salpetersäure ausgezogen wird. In der alkalischen Mutterlauge bilden sich allmählich noch einige Niederschläge, welche alle durch Reduction gebildet erscheinen und mit einem gummiartigen, schwer zu behandelnden Material gemischt sind.

Phrenosin-Quecksilbernitrat aus alkoholischer Lösung. Zweites Präparat.

10 Grm. Phrenosin, in heissem Alkohol gelöst, wurden durch Quecksilbernitrat gefällt, und das weisse Produkt wurde im Vacuum über Vitriolöl getrocknet; es war ein weisses Pulver. Mit Chromat verbrannt, gab es 2,89 % N. Das während der Verbrennung befreite Quecksilber, in dem ausgezogenen Ende der Verbrennungsröhre gesammelt, wog 0,2756 Grm. gleich 52,93 % Hg. Diese Bestimmungen zeigten, dass der Stickstoff zum Quecksilber im Verhältniss von 1:1,34, also N:Hg = 3:4,02 stand. Wenn ein Atom Stickstoff dem Phrenosin angehörte, so mussten zwei andere Atome als Salpetersäure vorhanden sein, und folglich mussten 2 Hg entweder als Oxyd oder in anderer Form vorhanden sein. Mehrere Analysen dieses rohen Niederschlags gaben zwischen 53,05 % Hg und 54,30 % Hg und 2,2 % N bis 2,22 % N.

Entfernung des löslichen Quecksilbersalzes durch verdünnte Salpetersäure.

Die Verbindung wurde in der Kälte mit Wasser und wenigen Tropfen Salpetersäure behandelt; es löst sich eine Materie, die mit Aetznatron einen grünschwarzen, später ganz schwarzen, voluminösen und schwebenden Niederschlag gab.

Es war klar, dass sich eine Verbindung gelöst hatte, welche entweder Merkurosum, oder ein Salz desselben enthielt, und das Resultat einer Reduction war, die wahrscheinlich auf Kosten des Cerebro-Galactose-Radicals des Phrenosins stattgefunden hatte.

Der Betrag von Material, welcher reducirt war und in die sehr verdünnte Salpetersäure überging, schien ein Sechstel oder ein Siebentel des ganzen Produkts zu betragen, welches man erhalten haben würde, wenn die Reaction eine einfache Verbindung der 10 Grm. Phrenosin mit Quecksilbernitrat gewesen wäre.

Die Phrenosin-Quecksilbernitratverbindung, welche in der ganz verdünnten Salpetersäure unlöslich ist, ist ebenfalls unlöslich in kochendem Alkohol, wird aber halbflüssig oder zähe darin; man kann sie dann vom Filter abkratzen; Aether macht sie pulverig, ohne sie aufzulösen. Der erschöpfte Niederschlag giebt zuletzt weder an reines, noch an mit Salpetersäure angesäuertes Wasser irgend etwas ab.

Der auf Filtrirpapier und im Vacuum über Vitriolöl getrocknete Niederschlag bleibt weiss und unverändert. Wird er aber im Luftbad oder -strom auf 95°—105° erhitzt, so geht er in eine gelbe Substanz über, welche, wenn heiss, weich ist, zusammenbackt, aber nach dem Erkalten sich pulverisiren lässt. Sie ist in Aether mit rother Farbe löslich und aus dieser Lösung durch Alkohol fällbar. Die weisse Verbindung verliert bei 100° 2,25 % an Gewicht, nur aus Wasser bestehend.

Bestimmung der Elemente in neun Analysen (H_2O eingeschlossen.)

Theorie			Gefunden
Atome	Procente		Mittel in 100
41 C	492	25,55	25,31
83 H	83	4,32	4,08
3 N	42	2,18	2,147
5 Hg	1000	52,05	51,61
19 O	304	15,82	14,623
	1921		

Danach ist die Verbindung Dimerkuronitrat-Trimerkurioxydhydrat des Phrenosins, und hat das Atomgewicht 1921. Dieses Resultat ist so genau, dass, wenn die addirten Reagentien (5 Hg = 1000; 2 N = 28; 9 O = 144; 2 Aq. = 36) im Ganzen 1208 vom ganzen Atomgewicht abgezogen werden, gerade das Atomgewicht des Phrenosins 713 übrig bleibt. Die Formel der Verbindung ist demnach: $C_{41}H_{79}NO_8 + 2(HgNO_3) + 3(HgO) + 2\,Aq.$

Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure tritt ihre oxydirende Wirkung in den Hintergrund, wie sich auch bei der Reaction mit reinem Phrenosin zeigt.[1]) Ein Theil Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. wurde mit 3 Vol. Wasser verdünnt. Von dieser Säure wurden fünf Theile mit einem Theil Phrenosin gemischt und im Wasserbad erwärmt. Die erste Reaction bestand in einem Aufbrausen von beinahe farblosem Gas, worauf etwas rother Dampf folgte; im ersten Stadium verlor das Phrenosin ungefähr 15 % an Gewicht, bei Wiederholung des Kochens bis zu 25 %; das weiche geschmolzene Produkt wurde beim Abkühlen hart, war leicht löslich in Alkohol und krystallisirte beim Abkühlen in einer verfilzten Masse von Nadeln. Diese bestand aus vier verschiedenen Körpern: der erste war Neurostearinsäure mit dem Schmelzp. 84° und allen sonst beschriebenen Eigenschaften. Das zweite Produkt war Phrenylin, ein neutraler Körper, 2,0 % Stickstoff enthaltend, beinahe genau soviel, wie das Phrenosin (N = 1,997 %), der aber weder Phrenosin ist, noch dasselbe enthält. Er muss daher Stickstoff aufgenommen haben. Die Phänomene seines Schmelzens unterscheiden es von Phrenosin und zeigen, dass es das ganze Radikal der Cerebro-Galactose verloren hat. Wird nämlich Phrenosin trocken erhitzt, so entlässt es viel Wasser unter Schmelzen und Kochen, wird schwarz durch Bildung von Karamel und ist bei 176° geschmolzen. Phrenylin dagegen wird bei 100° weich, zähflüssig bei 115°, fliesst wie ein Oel ohne Zersetzung bei 130°; es erstarrt dann zu einem harten, hornartigen Harz, welches mit lautem Geräusch wie trockner Leim bricht und sich pulvern lässt. Es giebt den Oleocholidpurpur in be-

[1]) Dies. Journ. 53, 1896, S. 80.

sonderer, hier zum ersten Mal beobachteter Form; der Purpur besteht aus Partikeln, die, in Vitriolöl unlöslich, auch in wasserfreiem Chloroform unlöslich, aber in feuchtem Chloroform löslich sind. Durch diese Reaction kann man den Purpur fällen und reinigen und im isolirten Zustand darstellen.

Das dritte Hauptprodukt ist von dem Radical der Cerebrogalactose hergeleitet, es ist anfangs in der Salpetersäure in einer noch nicht ermittelten Form vorhanden und bleibt beim Verdampfen der Salpetersäure als reine krystallisirte Schleimsäure (Galactose-Säure) zurück.

Bei dem Phrenylin hinterbleiben zwei andere, wahrscheinlich secundäre Produkte in sehr kleiner Menge, nämlich (viertes Produkt) eine roth gefärbte harzige Säure, welche anfangs ganz farblos, die Farbe nur nach Berührung mit einem Alkali annimmt. Ihr Baryum- und Natriumsalz sind in kochendem Alkohol unlöslich, in heissem Aether löslich, ebenso in Benzol, beim Abkühlen als Gelatine erstarrend. Das Baryumsalz ist nach dem Trocknen ein brüchiges Harz; es enthält 10,56 % Ba und 3,025 % N.

Das fünfte Produkt ist ein neutraler Körper, leicht löslich in Aether, mit Phrenylin nahe verwandt, oder vielleicht von ihm hergeleitet; es giebt die Oleocholid-Reaction in ähnlicher Weise.

Das Phrenylin hat demnach das Radical der Cerebrogalactose verloren, aber das Radical bei sich behalten, welches in anderen Reactionen Sphingosin liefert. Dieses letztere nun enthält 4,91 % Stickstoff, während Phrenylin nur 2,0 % enthält. Das Radical hat deshalb etwas mehr als die Hälfte des Stickstoffs verloren, welche man hätte zu finden erwarten können. Da die zur Oxydation benutzte Salpetersäure kein Ammoniak und keine Spur eines Alkaloids enthält, muss der bei der Phrenylinbindung verlorene Stickstoff als Gas weggegangen sein.

Phrenosin liefert den Oleocholidpurpur mit Vitriolöl allein, langsam aber intensiv; Phrenylin dagegen giebt ihn nicht auf diese Weise, sondern erfordert die Zugabe von Zuckersyrup, ein sicherer Beweis, dass das Radical der Cerebrogalactose bei der Chemolyse ausgetreten ist.

Die aus dem Phrenosin durch Salpetersäure direct erhaltene Schleimsäure (Galactosesäure) ist ganz rein. C = 34,17 %; H = 4,72 %; während die Theorie C = 34,28 %; H = 4,76 % erfordert.

In dieser Chemolyse ist die Schleimsäure zum ersten Mal direct aus Phrenosin erhalten worden; sie war vorher nur aus der dargestellten Cerebrogalactose bereitet worden.

Neue Forschungen über das Sphingosin, das chemolytische Alkaloid aus Phrenosin.

Wegen seiner Bedeutung in pathologischen Processen, z. B. bei dem Cerebraldiabetes oder der Galactosurie, und bei manchen Formen von Locomotorataxie, die auch Verhärtungen genannt werden, und bei anderen Formen von diffusen Nervenleiden, bei denen es auch als organotherapeutisches Mittel wichtig ist, sind hier einige genauere Nachrichten über dieses Alkaloid aufgezeichnet. Die Beschreibung der Darstellungsoperationen ist in meiner Monographie ausführlich gegeben. Chemolysirt man mit verdünnter Schwefelsäure, um die Cerebrogalactose zu erhalten, so hat man zunächst eine Mischung von Neurostearinsäure mit schwefelsaurem Sphingosin vor sich. Diese kann durch kalten Aether getrennt werden, in dem das Salz unlöslich, die Säure löslich ist. Auch durch Kochen mit Barytwasser in geringem Ueberschuss lässt sich die Mischung trennen, und dieser Process zersetzt auch etwa vorhandenes Psychosin; alle Neurostearinsäure geht an den Baryt, die Cerebrogalactose wird meist in cerebrosische Säure verwandelt und mit Baryt verbunden, während das Sphingosin frei bleibt und aus der mit Kohlensäure neutralisirten Mischung nach dem Verdampfen zur Trockne mit absolutem Alkohol ausgezogen wird. Aus dieser Lösung wird dann das Sulfat durch vorsichtigen Zusatz ganz verdünnter Lösung von Vitriolöl in absolutem Alkohol niedergeschlagen.

Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2$.

Das schwefelsaure Salz wird von allem Alkohol durch Waschen mit Wasser oder durch Trocknen befreit; lange Berührung mit Wasser zieht etwas Schwefelsäure dialytisch aus; es wird dann in wenig Wasser vertheilt, mit Aetznatron

versetzt und erhitzt. Das grünliche Sulfat wird allmählich und wegen seiner anfangs schleimigen Zähigkeit langsam in eine weiche, flockige Masse verwandelt. Diese ist freies Sphingosin, welches flockig und in dem alkalischen Wasser vertheilbar bleibt, solange nur ein geringer Ueberschuss von Aetznatron in der Mutterlauge vorhanden ist; setzt man aber einen grösseren Ueberschuss an Aetznatron allmählich zu und erhitzt beinahe zum Kochen, so verwandeln sich die Flocken in Oel, welches an die Oberfläche steigt und sich dort als flüssige Schicht lagert.

Beim Abkühlen wird dieses Oel nicht undurchsichtig, b eibt auch kein Oel, erstarrt auch nicht wie ein festes Fett, sondern bleibt eine weiche Masse und lässt sich durch Schütteln in der ganzen Flüssigkeit vertheilen. Sammelt man die Flocken auf einem Filter und wäscht mit Wasser, so wird das Sphingosin jetzt eine weisse Masse von der Consistenz des Schweinefetts; diese Masse schmilzt bei 100°, schäumt und wird unter Wasserverlust dünnflüssig, ölig und klar. Sie stellt deshalb im geschwollenen Zustand ein mit vielen Molekülen Wasser verbundenes Hydrat vor, und kann in dem gerade vom Hauptwasser befreiten Zustand, dem flüssigen, öligen Stadium, wieder schnell mit viel Wasser in den geschwollenen umfangreichen Zustand versetzt werden; hat man es aber einmal ganz ausgetrocknet, so ist es fest, pulverisirbar, und wird es in diesem Zustand erhitzt, so schmilzt es zu einem zähen Oel bei 75°—80° und wird wieder fest bei 70°. Wegen der Viscosität ist der Schmelzpunkt nicht leicht genau zu bestimmen.

Dieses Verhalten des Sphingosins ist dem der Amidolipotide sehr ähnlich, welche ebenfalls als Oele auf die Oberfläche von heissem Wasser oder Salzlösungen steigen, beim Abkühlen für kurze Zeit fest werden und dann sogleich mit Wasser schwellen, sich hydratiren, von ihm weich und zähe gemacht werden und sich dann als Partikeln in dem Wasser vertheilen, auf dem sie vorher als Oel geschwommen hatten. Dieses merkwürdige Verhalten der genannten Hirneducte, welches das Produkt Sphingosin nachahmt, war einer der hauptsächlichen Gründe, aus welchen diese Substanzen abwechselnd Seifen und Fette genannt wurden, ohne dass sie das eine oder andere gewesen wären; und wegen dieser auf-

fallenden Veränderungen hatte man die Körper in dem ganz grundlosen Verdacht, dass sie sehr zersetzbar seien und sich unaufhörlich zersetzten. Diese gänzlich falsche Auffassung ist nun ganz beseitigt.

Wir beobachten somit verschiedene, von seiner Umgebung und Temperatur abhängige Zustände des Sphingosins, nämlich das feste Polyhydrat, das geschmolzene flockige Polyhydrat, das ölige geschmolzene Hydrat, das vollständig trockne (anhydrische) Alkaloid und dessen geschmolzenen Zustand, Schmelzpunkt 75°, flüssig bei 80°, und opak geronnen bei 70°. Die opake hydratische Form kann auf einem Papierfilter gesammelt und gewaschen werden, ohne dass sie in das Papier eindringt, während das Oel durch das Papier filtrirt, sogar wenn das Papier vor der Berührung benetzt wird. Will man eine solche Filtration zu Ende führen, so muss man natürlich den Trichter sehr heiss halten.

Das heisse ölige Sphingosin ist leicht in wenig Aether löslich; lässt man die Aetherlösung langsam verdampfen, so setzt sie Sphingosin in Krystallen ab, und zwar in dichten Massen, die bei geringer Erhöhung der Wärme wieder verschwinden und beim Abkühlen sich von Neuem bilden.

Das reine Sphingosin ist löslich in absolutem Alkohol und krystallisirt aus seiner heiss gesättigten Lösung.

Das reine Sphingosin schwillt in Wasser, besonders beim Kochen; es wird zähe schleimartig, vertheilt sich im Wasser und löst sich vielleicht ein wenig in einem grossen Volumen Wasser; allein wenn man die schleimartige Mischung abkühlt oder stehen lässt, wird sie eine zitternde Gallerte. Einige Phosphatide verhalten sich ähnlich in heissem Wasser, jedoch Phrenosin zeigt nichts dergleichen.

Die wässrige Lösung oder Emulsion giebt einige Reactionen, welche zur Isolirung des Sphingosins brauchbar sind. So wird es durch Aetznatron bei gewisser Concentration ausgesalzen, und bleibt halbfest, und wenn nun erhitzt, sammelt es sich als Oel auf der Oberfläche, wie im Fall der oben beschriebenen Salze; in diesem Fall bleiben Fettsäuren in Lösung, wenn das Natron nicht zu concentrirt ist, und alle anderen Säuren bleiben ebenfalls gelöst. Zusatz von Schwefelsäure fällt das Sulfat, welches jedoch gequollen bleibt und sich nicht

leicht zum festen Zustand zusammenzieht. Die Wirkung der Salpetersäure auf Sphingosin ist sehr interessant; wird sie zur kalten Emulsion gesetzt, so verursacht sie einen augenblicklichen dicken Niederschlag von Sphingosinnitrat; wird genug Salpetersäure zugesetzt, so wird alles Sphingosin als weisse, käseartige, feste Masse, reines Nitrat, gefällt; wenn man nun Wasser und Ueberschuss von Säure abfiltrirt, so kann man durch Phosphormolybdänsäure ermitteln, dass darin keine Spur von Alkaloid enthalten ist; der Niederschlag löst sich in reinem heissem Wasser ohne Rückstand zu einer farblosen klaren Lösung auf.

Die alkoholische Lösung des Sphingosins wird durch Wasser gefällt, und das gefällte Alkaloid ist gelatinös. Eine sehr verdünnte Lösung von Vitriolöl in absolutem Alkohol fällt daraus das Sulfat; die Fällung ist vollständig, wenn die Base gerade neutralisirt ist; der geringste Ueberschuss von Säure löst den Niederschlag wieder auf. Wird eine solche Lösung erwärmt, so setzt sie beim Erkalten einen krystallinischen Niederschlag von Sulfat ab. Die concentrirte alkoholische Lösung giebt mit Salpetersäure einen Niederschlag von Nitrat, der in überschüssiger Säure mehr löslich ist. Salzsäure giebt einen Niederschlag von Hydrochlorid, welcher ebenfalls in Alkohol mit mehr Säure löslicher ist, als in reinem Alkohol. Kadmiumchlorid, in Weingeist gelöst, giebt ebenfalls einen Niederschlag, wahrscheinlich eine directe Verbindung, allein er ist in Alkohol zu löslich für praktische Verwerthung. Quecksilberchlorid (Sublimat) giebt einen sich leicht absetzenden Niederschlag.

Die Purpur- oder Oleocholidreaction für Sphingosin.

Wenn etwas Sphingosin oder besser ein wenig seines Sulfats mit Vitriolöl verrieben wird, so löst sich wenigstens ein Theil schnell auf. Beim Stehen wird die Lösung ein wenig gelb, nimmt aber keine violette Farbe an. Wird zu dieser Lösung nun etwas dicker Rohrzucker-Syrup gesetzt, so nimmt sie schnell eine tief purpurne Farbe an. Das Produkt ist in Chloroform löslich und hat dieselben charakteristischen Spectra, wie die Vitriolöllösung beim Verdünnen mit der Schwefelsäure;

beide Lösungen werden durch Ueberschuss von Vitriolöl wasserfrei und klar erhalten.

Das schwefelsaure Sphingosin, $2(C_{17}H_{35}NO_2) + H_2SO_4$, ist eine so genau charakterisirte Verbindung, dass dem bereits Mitgetheilten nicht viel hinzuzufügen ist. Es wird in heissem Alkohol zähe, ist löslich in Benzol und löslich in Aether bei Ueberschuss an Säure. Das trockne neutrale Salz ist weiss und hart wie Mandelkern. Wird es längere Zeit im trocknen Zustand aufbewahrt, so nimmt es eine röthliche Farbe an, weil ein Theil in ein harzartiges, wahrscheinlich saures Oxydationsprodukt verwandelt wird. Um dieses zu entfernen, muss man das Sulfat in Nitrat verwandeln und die wässrige Lösung des letzteren durch Ueberschuss von Salpetersäure fällen; wird nun dieser Niederschlag von der Mutterlauge befreit und in Alkohol gelöst, so bleibt die rothe oder braune Substanz ungelöst, und die abgegossene und filtrirte Lösung ist jetzt entfärbt.

Das salzsaure Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2 + HCl$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln mit pyramidalen Endungen, die eine verfilzte Masse bilden. Aus Wasser krystallisirt das Salz ebenfalls sowohl in Nadeln als in grossen Krystallen, die namentlich bei grosser Dünne eine auffallende Flächenausbildung zeigen. Bei 0° wird beinahe alles Salz abgesetzt; vermittelst dieser Eigenschaft kann das salzsaure Sphingosin vollständig von dem salzsauren Psychosin getrennt werden, da das letztere in Lösung bleibt und sich dann durch die Oleocholid-Reaction ohne Hülfe von Zucker erkennen lässt.

Salpetersaures Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2 + HNO_3$.

Diese Verbindung wird durch directe Sättigung einer Lösung von Sphingosin in Alkohol mit Salpetersäure gewonnen, oder durch Fällung einer wässrigen Emulsion von Sphingosin mit Ueberschuss von Salpetersäure, Auflösung des Niederschlags in Wasser oder Alkohol und Abdampfen. Das Nitrat wird aus Alkohol oder besser aus Amylalkohol umkrystallisirt. Es ist ein fester, harter, weisser krystallinischer Körper, der sich beim Aufbewahren nicht verändert. In Wasser schwillt das Salz langsam und wird gelatinös; beim

Erwärmen löst es sich dann in einer genügenden Menge Wasser vollständig klar und farblos auf. Wenn verdünnt, ist die Lösung ganz beweglich, jedoch schleimig oder ölig, wenn concentrirt; beim Abkühlen wird die Lösung trüb, zäh, wenig beweglich, oder gesteht fast ganz; die heiss gesättigte wässrige Lösung, eine Flüssigkeit, so dick wie Oel, wenn schnell von dem Ueberschuss des Salzes abgegossen, wird beim Abkühlen fest wie Gelée, so dass das sie enthaltende Gefäss umgekehrt werden kann, ohne dass das noch immer durchscheinende Nitrat seine Gestalt oder Lage ändert. Bald aber verliert es seine Durchscheinbarkeit und wird opak, wie das freie Sphingosin. 100 Theile der concentrirten Lösung lassen nach dem Trocknen bei 100° 12,47 Theile Rückstand, welcher aus trocknem durchscheinendem Nitrat besteht.

Das durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung von reinem Sphingosin erhaltene Nitrat ist löslicher in kochendem, als in kaltem Alkohol; beim Abkühlen setzt diese Lösung das neutrale Nitrat in weissen, krystallinischen Massen von aus Nadeln bestehenden Ballen ab; die Mutterlauge hält einen besonderen gefärbten Theil zurück, während ein anderer ebenso gefärbter Theil mit den ersten Krystallen fällt, vorausgesetzt, dass dieser gefärbte Theil vorhanden ist. Die Nadeln sind mikroskopisch klein und bilden die Radien sphärischer Ballen. Beim Umkrystallisiren aus Amylalkohol werden sie noch durchscheinender, als beim Absatz aus Alkohol.

Das salpetersaure Sphingosin löst sich in Speichel bei der Temperatur des Mundes; es hat einen bitteren Geschmack, verursacht ein Gefühl des Kratzens im Halse und erregt etwas Uebelkeit. Zum Einspritzen in das Unterhautzellgewebe kann man eine Lösung von 2 Gran in einer Drachme Wasser oder eine Lösung von 3,3 % Stärke benutzen: sie muss warm gehalten werden, um ihr Gerinnen in der Spritze zu verhindern. Für inneren Gebrauch sind die gepressten Pastillen von 2—3 Gran nützlich. Das Sphingosinnitrat wirkt als ein Nervinum und als organotherapeutisches Material zur Herstellung gestörter Nervensubstanz.

Das aus wässriger Lösung durch überschüssige Salpetersäure niedergeschlagene Nitrat, welches, wenn nicht als saures Salz zu betrachten, jedenfalls von überschüssiger Salpetersäure

durchdrungen ist, löst sich leicht in zugesetztem absolutem Alkohol; da jedoch der Niederschlag voluminös hydratirt oder mit Wasser geschwollen ist, so hat der Alkohol nach der Lösung eine geringe Stärke.

Das Nitrat ist hart und pulverisirbar, wird beim Erwärmen weich, zäh bei 100°, und kann dann geknetet werden; es scheint aber dabei eine Zersetzung zu erleiden. Beim Schmelzen wird es ganz zersetzt.

Das reine Sphingosin enthält 4,91 % N, und das Nitrat 8,045 %. Das reine, aus Amylalkohol krystallisirte Nitrat gab 8,071 % N als Gas.

Das Nitrat giebt einige interessante Fällungsreactionen mit Metallnitraten. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen reichlichen Niederschlag, der beim Stehen grau wird. Beim Kochen löst sich der weisse Antheil auf, während ein schwarzer Niederschlag fällt. Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt einen voluminösen Niederschlag, der sich gut absetzt. Beim Kochen zieht er sich zusammen und hängt am Glas; er ist unlöslich in Aether und kochendem Alkohol. — Silbernitrat giebt keinen Niederschlag. Bleinitrat giebt einen weissen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist. Salpetersaures Kupfer giebt einen beinahe weissen Niederschlag, der in Alkohol mit grüner Farbe löslich ist; auch beim Kochen mit Wasser löst er sich und gelatinirt beim Abkühlen. Kobaltnitrat giebt einen beinahe weissen, röthlichen Niederschlag, der in Alkohol mit Rosenfarbe löslich ist.

Sphingosin giebt mit Platinchlorid einen dicken Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich, in kaltem Alkohol löslich, in heissem mehr löslich, löslich in Aether ist. Er krystallisirt aus Alkohol in Ballen von feinen Nadeln; wird der Niederschlag schnell aus einer gesättigten Lösung gefällt, so sinkt er als Oel nieder, wird aber fest beim Abkühlen.

Eine gesättigte wässrige Lösung von Pikrinsäure bewirkt einen reichlichen Niederschlag in einer warmen Lösung des Nitrats; das Filtrat enthält kein Sphingosin, die Fällung ist vollständig. Das Pikrat ist leicht löslich in Weingeist, aber nicht leicht krystallisirbar; es setzt sich anfangs als gelbes Oel ab, welches nach Entfernung allen Weingeists fest wird.

Verbindung von Sphingosin mit salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Man setzt zu einer heissen Lösung von Sphingosinnitrat in Wasser eine Lösung von Merkurinitrat. Der weisse schwere Niederschlag verdichtet sich zu Flocken und Klumpen und lässt sich leicht abfiltriren. Das Filtrat enthält keine Spur von Sphingosin, so dass es mit Phosphorwolframsäure keine Reaction zeigt. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure, zur Mischung gesetzt. Durch starke Salpetersäure wird er zersetzt, beim Kochen entweichen rothe Dämpfe, und ein Oel steigt auf die Oberfläche.

Die Quecksilberverbindung, wenn trocken, ist wie Kreide und leicht zum Pulver zu zerreiben. Auf Platinblech schmilzt es, schwärzt sich, brennt mit Flamme und einer allmählich schwindenden Kohle. In einer Glasröhre erhitzt, dekrepitirt es vor dem Schmelzen, stösst dicke weisse Dämpfe aus und hinterlässt eine am Glas hängende Kohle; darüber ist ein geringer Quecksilberspiegel als Ring. Wird das Pulver mit Wasser und etwas Aetznatron erwärmt, so wird es gelb und sinkt zu Boden; das befreite Sphingosin hängt ihm an oder ist damit verbunden. Der weisse Niederschlag ist kein Doppelnitrat, sondern das Sphingosinnitrat giebt seine Säure ab, während es sich mit salpetersaurem Quecksilberoxyd verbindet; das letztere verliert ebenfalls eines seiner beiden Moleküle von NO_3. Die Verbindung hat daher die durch die folgende Formel symbolisirte Zusammensetzung:

$$C_{17}H_{35}NO_2 + HgNO_3, \text{ oder } 2(C_{17}H_{35}NO_2) + (NO_3)_2 + Hg_2.$$

Dies würde eine Quecksilberoxydulverbindung vorstellen, wenn sie nicht mit kaustischem Alkali einen gelben Niederschlag gäbe.

Theorie und Analysen.

Atome		in 100	Gefunden:		
			a	*b*	*c*
17 C	204	37,29	35,89	—	—
35 H	25	6,40	—	—	—
2 N	28	5,1188	—	5,0301	—
5 O	80	14,62	—	—	—
1 Hg	200	36,56	—	—	37,50
	547				

Die Verhältnisse der Elemente zu einander sind in runden Zahlen:

$$C:N = 17:2;\quad Hg:N = 1:2;\quad Hg:C = 1:17.$$

Wenn, wie jetzt gelehrt wird, Merkurosumnitrat (Oxydul) = $(NO_3)_2Hg_2$ (Atomgewicht 524), jedoch Merkuricumnitrat (Oxyd) = $(NO_3)_2Hg$ ist, so ist an dieser Verbindung etwas zu erklären.

Sphingosinquecksilberoxyd.

Wenn eine heisse concentrirte Lösung von salpetersaurem Sphingosin mit Merkurinitrat gefällt, dann in der Mutterlauge gekocht, filtrirt und mit heissem Wasser gewaschen wird, so verliert der Niederschlag alle Salpetersäure und verwandelt sich in eine Verbindung von Sphingosin mit Quecksilberoxyd allein. Für die Analyse zersetzt man den Niederschlag durch Kochen mit Salpetersäure allein und fällt das Quecksilber als Sulfid.

Es enthält 40,45 % Hg. Die Formel $C_{17}H_{35}NO_2$, HgO fordert 40,00 % Hg.

Das beim Kochen mit Salpetersäure erhaltene Oel ist eine neue Säure, die beim Abkühlen erstarrt. Sie löst sich in Ammoniakwasser und wird durch Baryumsalz gefällt; der trockne Niederschlag enthält 21,57 % Ba. Danach wäre das Atomgewicht der neuen Säure 246. Da das Atomgewicht des Sphingosins 285 ist, so scheint es beim Uebergang von Alkaloid in die Säure ungefähr 39 Einheiten zu verlieren. Das Atomgewicht der Margarin- resp. Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, ist 256 und ihr Baryumsalz erfordert 21,174 % Ba. Die neue Säure könnte ein Isomeres der Palmitinsäure sein, ist aber sicher nicht Palmitinsäure selbst, da ihr Radical die purpurne Oleocholidreaction giebt.

Pikrinsaures Sphingosin.

Setzt man zu einer warmen wässrigen Lösung von Sphingosinnitrat eine Lösung von Pikrinsäure in Wasser, so erfolgt zuerst eine Trübung, dann ein flockiger Niederschlag; die Fällung ist absolut vollständig, da Phosphormolybdänsäure und ihre Zwillingsschwester aus Wolfram keine Fällung in

der Mutterlauge hervorbringen. Der Niederschlag ist in Alkohol löslich, von dem weniger als 10 Thle. erforderlich sind, um einen Theil desselben zu lösen. Beim Verdampfen der Lösung setzt sich das Produkt als amorpher Firniss ab. Der Absatz hält lange Weingeist zurück, schmilzt bei 75° und kann nicht gepulvert werden. Erst nach langem Verweilen im Vacuum wird die Substanz trocken. Krystalle derselben sind bis jetzt noch nicht erhalten worden.

Platinchloriddoppelsalz von Sphingosin und Psychosin.

Es wurde versucht, eine Mischung der beiden Produkte zu trennen. Die Sulfate wurden zuerst durch Alkali zersetzt und die isolirten öligen Basen wurden in salpetersaurem Wasser gelöst. Zu der concentrirten warmen Lösung wurde eine wässrige Platinchloridlösung gesetzt; der Niederschlag enthielt alles basische Material, war unlöslich in Salzsäure, löslich in Alkohol, mehr in heissem als kaltem, löslich in Aether. Aus Alkohol krystallisirte er in feinen Nadeln; bei schneller Fällung aus gesättigter Lösung sank der Niederschlag als ein Oel nieder, welches bald fest wurde. Eine gesättigte Lösung in 85 procent. Alkohol enthält 5,856 % der Salze.

Das Doppelsalz darf nicht erhitzt werden, da es ohne trocken zu sein, eine dunkle Farbe annimmt und schmilzt, wohl in der eingeschlossenen alkoholischen Feuchtigkeit; dabei bildet sich ein dunkelrother Körper, welcher jetzt in Alkohol unlöslich, in Aether löslich ist. Er darf nur im Vacuum getrocknet werden und lässt sich zuletzt pulvern.

Die Lösungen des Doppelsalzes werden ebenfalls durch Wärme zersetzt und müssen im Vacuum über Schwefelsäure zersetzt werden. Erhitzt man die Lösung, so bildet sich viel desselben rothen Körpers, der auch beim Erhitzen der trocknen Substanz entsteht. Die Löslichkeit des Doppelsalzes in Alkohol wird sehr rasch von der Wärme beeinflusst. Eine bei 12° gesättigte Lösung setzt beim Abkühlen auf 4° Krystalle ab, dieselben verschwinden aber schnell wieder, wenn die Wärme einige Grade steigt.

Uebersicht der Procente von Platin und Chlor in fünf Präparaten von Krystallen.

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
Pt	—	17,17	17,08	17,92	17,86	17,50
Cl	15,91	—	—	15,85	16,49	16,08.

folglich Pt : Cl = 1 : 5,09.

Theorie des Doppelsalzes.

Gefunden in Präparaten in 100.		Doppelsalz mit nur 5 Cl.
Pt	17,50	17,86
Cl	16,08	16,01.

Theorie der vollständig gechlorten Salze

	von Sphingosin,	von Psychosin,	von beiden als Doppelsalz.
Pt	20,18	15,14	17,28
Cl	21,66	16,22	18,60.

Das krystallisirte Chlorplatinsalz entspricht daher genau einem Doppelsalz des Sphingosins und Psychosins mit Chlorplatin und Salzsäure, es enthält jedoch nur 5 Atome Chlor anstatt der für ein vollständig chlorirtes Salz erforderlichen Zahl von 6 Atomen. Wir passen daher die Theorie de Doppelsalzes mit nur 5 Atomen Chlor dem Befund am besten[8] an durch die Hypothese, dass die schwächere Base, nämlich Psychosin, nicht mit Salzsäure verbunden geblieben ist. Wir erhalten so die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\text{Salzsaures Sphingosin } C_{17}H_{35}NO_2,\ HCl \\ \text{Psychosin } C_{23}H_{45}NO_7\end{matrix}\right\} PtCl_4.$$

Allgemeine Bemerkungen über das Sphingosyl.

Sphingosyl ist das stickstoffhaltige Radical des Cerebrogalactosids Phrenosin. Es ist wahrscheinlich auch das gleichbedeutende Radical des Kerasins, und, was noch viel merkwürdiger ist, es ist der zweite stickstoffhaltige Kern in dem zweifachstickstoffhaltigen Monophosphatid

Sphingomyelin, $C_{68}H_{121}N_2PO_{10}$.

Wenn dieses Educt vorsichtig mit Baryt der beschränkten Chemolyse unterworfen wird, so giebt es Neurin, und zwar diese Base ausschliesslich, ab, und die Verbindung bleibt als

ein einfach stickstoffhaltiges Phosphatid bestehen, in welchem Sphingosyl jetzt das einzige stickstoffhaltige Radical ist. Sphingomyelin ist ein dipolares Alkaloid, dessen Stickstoffpole beiden alkaloiden Kernen angehören. Diese Pole verbinden sich direct mit Chlorcadmium, so dass eine Fällung aus Sphingomyelin mit 51 Atomen Kohlenstoff, eine mit zwei Molekülen Chlorcadmium gesättigte Verbindung, erhalten wird, in welcher das Metallsalz 28 % beträgt, so dass es nach dem Symbol gebildet ist: $C_{51}H_{99}N_2PO_{10} + 2CdCl_2$. Dieses Phosphatid ist auch noch besonders merkwürdig durch den Umstand, dass es kein Glycerol enthält und keine Glycerophosphorsäure liefert, und dadurch zur Hauptstütze der von mir aufgestellten Theorie der Phosphatide wird. Sphingosyl kann auch in anderen direct organisirten Educten, mit oder ohne Phosphor, vorhanden sein, und diese sollten wohl darauf hin untersucht werden.

Das Sphingosin ist ein Heilmittel von besonderer Wirkungskraft in Krankheiten des Nervensystems, auch besonders der Medulla. In einem Theil der Fälle erleidet das Phrenosin der Nervencentra eine langsame Zersetzung durch chemische Contactwirkung; unter anderen Effecten wird die Cerebro-Galactose langsam reducirt, oder dehydrirt mit Verdichtung der Centra durch Multiplication; so wird das Reductionsprodukt langsam, theilweise im Rückenmark als Amyloidin abgelagert, ein von Amylum oder Stärke nur dadurch verschiedener Körper, dass er eine kurze Zeit von verdünnter Schwefelsäure beeinflusst sein muss, um sich ganz wie Amylum zu verhalten. Das Sphingosinnitrat kann active Locomotorataxie zum Stillstand bringen wie der organo-therapeutische Schilddrüsenauszug; dabei ist nun merkwürdig, dass auch der letztere Galactose-Körper enthält, welche Schleimsäure liefern. Die Beziehungen sind reich an Aussichten und Hoffnungen. Das Sphingosinnitrat ist das erste für praktische Zwecke geeignete Präparat.

Ich schliesse diese Mittheilung mit einer Aufzählung der seither mit oder aus Phrenosin erhaltenen Produkte.

Uebersicht der Verbindungen, Ableitungs- und Chemolyse-Produkte des Phrenosins.

Die mit einem Sternchen bezeichneten Körper sind zum ersten Mal in obiger Abhandlung beschrieben worden.

Phrenosin, $C_{41}H_{79}NO_8$. Giebt die Oleocholidreaction ohne Zucker.

Salpetersaures Nitrophrenosin, $C_{41}H_{79}(NO_2)NO_8 + HNO_3$.

*Phrenosin-Quecksilbernitrat, N:Hg = 3:4.

*Phrenosin-di-Merkuronitrat, Trimerkurioxydhydrat, $C_{41}H_{79}NO_8 + 2(HgNO_3) + 3HgO + 2Aq$.

Bromirtes Phrenosin, Substitutionsprodukt.

Caramel des Phrenosins, $C_{41}H_{71}NO_4$, schwarz.

Produkte der Chemolyse.

Neurostearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. Schmelzp. 84°.

Neurostearinäther, $C_{20}H_{40}O_2$ oder $(C_2H_5)C_{18}H_{35}O_2$.

Neurostearate der Metalle, $C_{18}H_{35}M'O_2$.

Psychosin, $C_{23}H_{45}NO_7$. Giebt Oleocholid-Reaction ohne Zuckerzusatz.

*Psychosin, salzsaures, und Doppelsalz mit Sphingosin und $PtCl_4$.

Psychosin, schwefelsaures, $2(C_{23}H_{45}NO_7) + H_2SO_4$.

Psychosin, salpetersaures, $C_{23}H_{45}NO_7 + HNO_3$.

Psychosin-Caramel, $C_{23}H_{37}NO_3$.

Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2$. Giebt Oleocholid-Reaction nur mit Zuckerzusatz.

Sphingosin, salzsaures, $C_{17}H_{35}NO_2 + HCl$.

Sphingosin, schwefelsaures, $2(C_{17}H_{35}NO_2) + H_2SO_4$.

*Sphingosinnitrat, $C_{17}H_{35}NO_2 + HNO_3$. Organotherapeutisches Alkaloid.

*Sphingosinverbindungen mit metallischen Nitraten, Merkurosum, Merkuricum; Blei-, Kupfer-, Kobaltnitrat; Platinchlorid.

*Sphingosinpikrat.

*Sphingosinquecksilbernitrat, $C_{17}H_{35}NO_2 + HgNO_3$, oder $2(C_{17}H_{35}NO_2) + (NO_3)_2 + Hg_2$.

*Sphingosinquecksilberoxyd, $C_{17}H_{35}NO_2 + HgO$ (40,00 % Hg).

*Fettsäure aus Sphingosin durch Salpetersäure erhalten, vielleicht isomer mit Palmitinsäure. Baryumsalz der Säure = 21,75 % Ba.

*Sphingosin-Hydrochlorat-Platinchlorid, Doppelsalz mit *Psychosin-Platinchlorid,

$$\left.\begin{matrix} C_{17}H_{35}NO_2, HCl \\ C_{33}H_{46}NO_7 \end{matrix}\right\} PtCl_4.$$

Cerebrose oder Cerebro-Galactose, $C_6H_{12}O_6$.

*Schleimsäure, Galactosesäure, $C_6H_{10}O_8$, direct aus Phrenosin erhalten. Metallsalze derselben.

*Phrenylin, Produkt aus Phrenosin, durch verdünnte Salpetersäure erhalten. Giebt Oleocholid-Reaction (N = 2,0 %).

*Rothe harzige Säure, Salze in Aether löslich.

*Neutraler Körper, löslich in Aether, neben Phrenylin erhalten. Giebt Oleocholid-Reaction.

Aesthesin, $C_{35}H_{69}NO_3$ (Cerebrosid der Neuro-Stearinsäure).

Cerobrosische Säure, $C_6H_{10}(H_2)O_6$, aus Cerebrogalactose durch Einwirkung von Baryt.

Cerobrosische Säure, Metallsalze derselben, $C_6H_{10}M''O_6$.

Ueber die Einwirkung von Acetessigester, sowie substituirten Acetessigestern auf p-Amidobenzoësäure bei An- und Abwesenheit von Pyridin;

von

Julius Troeger.

(Aus dem Laboratorium für pharmaceutische Chemie der Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Gelegentlich früherer Versuche, die p-Amidobenzoësäure mit Acetessigester zu condensiren, war ich zu den verschiedenartigsten Resultaten gelangt, die mir jedoch keinen sicheren Aufschluss über die Art der Condensation lieferten. Trotzdem die Reactionsprodukte bei diesen Versuchen meist gut charakterisirte Körper von krystallinischer Beschaffenheit waren, so schienen sie doch nicht ganz einheitlich zu sein, was aus den Analysen einerseits, sowie aus den Reinigungsversuchen mittelst Krystallisation andererseits hervorzugehen scheint. Ich habe daher, um diese Frage zu entscheiden, die Versuche von Neuem aufgenommen und bin denn auch, wie aus nachstehenden Angaben sich ergiebt, indem ich möglichst lange Zeit die Componenten auf einander einwirken liess, zu einheitlichen Produkten gelangt. Da zuweilen, wie aus der Litteratur ersichtlich ist, derartige Condensationsversuche rascher und glatter verlaufen, wenn man Pyridin oder Diäthylamin zusetzt, so habe ich auch die einzelnen Condensationsversuche unter Zusatz von 1—2 Tropfen Pyridin ausgeführt, bin aber hierbei zu ganz anderen Produkten gelangt, wie bei den Versuchen ohne Pyridin. Analoge Condensationsversuche zwischen ortho- bezw. meta-Amidobenzoësäure und Acetessigester sind bereits ausgeführt. St. Niementowsky[1]) erhielt, als er Anthranilsäure mit Acetessigester längere Zeit bei der Siedetemperatur des letzteren erhitzte, 2 Körper, von denen der höher schmelzende, von der Formel $C_{22}H_{16}N_2O_5$, nach folgender Gleichung sich bildet:

---

[1]) St. Niementowski, Ber. 27, 1398.

$$2.C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix} + CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 =$$
$$2C_2H_6O + 3H_2O + C_{22}H_{16}N_2O_5.$$

Die Ausbeuten sind nicht besonders günstig und lassen sich nur durch längeres Erhitzen steigern, nicht durch Erhöhung des Druckes oder der Temperatur, da beides nur eine Zersetzung der Anthranilsäure zur Folge hat. Aus Anthranilsäure und Aethylacetessigester erhielt St. Niementowski[1]) ebenfalls ein hochschmelzendes Condensationsprodukt von der Formel $C_{26}H_{24}N_2O_5$, jedoch war auch die Ausbeute an diesem Körper keine besondere. Ausser der Arbeit von St. Niementowsky liegt noch eine zweite Arbeit über Condensationsprodukte von Amidobenzoësäuren und Acetessigester vor. G. Pellizzari[2]) erhielt aus meta-Amidobenzoësäure und Acetessigester unter Wasserabspaltung einerseits die Aethylcrotonamidobenzoësäure, $CH_3.C:CH.COOC_2H_5$, andrerseits, wenn er die Säure mit dem gleichen Molekül Ester behandelte, unter Alkoholabspaltung die m-Acetylacetamidobenzoësäure, $CH_3CO.CH_2CONH.C_6H_4COOH$. Aus der Anthranilsäure stellte er in analoger Weise die o-Acetylacetamidobenzoësäure dar. Im Nachstehenden mögen nun die Versuche angeführt sein, die eine Condensation der p-Amidobenzoësäure mit Acetessigester, Methyl-, Aethyl- und Monochloracetessigester bezweckten.

p-Amidobenzoësäure und Acetessigester.

Säure und Ester, letzterer etwas im Ueberschuss angewendet, wurden 73 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Anfangs hatte sich beim Erhitzen die Säure im Ester gelöst, schliesslich aber begann beim längeren Erhitzen die Abscheidung eines schwach gelb gefärbten Produktes. Zur Reinigung wurde das abgeschiedene Produkt zwei Mal mit heissem Benzol ausgezogen und dann aus Eisessig umkrystallisirt.

---

[1]) St. Niementowski, Ber. 27, 1401.

[2]) G. Pellizzari, Atti d. R. Acc. d. Lincei Rudet. 1890. II. Sem. 332—335. Ref. Ber. 24, R. 326.

Aus der Eisessiglösung schieden sich glänzende Nädelchen, die eine filzige Masse bildeten, aus. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 190°. In heissem Wasser ist das Produkt löslich, ebenso in kohlensaurem Natrium unter Aufbrausen. Von der p-Amidobenzoësäure unterscheidet sich das neue Reactionsprodukt in seinen physikalischen Eigenschaften nur wenig. Der Schmelzpunkt ist bei beiden Körpern nahezu gleich (p-Amidobenzoësäure Schmelzp. 186°—187°), auch in der Löslichkeit der beiden Körper gegen die üblichen Lösungsmittel sind auffallende Verschiedenheiten nicht wahrzunehmen, höchstens ist das neue Reactionsprodukt schwerer löslich in Aether als die p-Amidobenzoësäure.

Dass in dem erhaltenen Reactionsprodukte ein Körper vorliegt, der durch Alkoholabspaltung aus p-Amidobenzoësäure und Acetessigester entstanden ist, also eine Acetylacet-p-amidobenzoësäure von der Formel $CH_3CO.CH_2CO.NH.C_6H_4COOH$ vorliegt, bestätigen die nachstehenden Analysen.

Analysen:

I. 0,2375 Grm. Substanz gaben 0,5178 Grm. CO_2, entsprechend 0,14122 Grm. C = 59,46 % C und 0,1206 Grm. H_2O, entspr. 0,0134 Grm. H = 5,6 % H.

II. 0,2350 Grm. Substanz gaben 0,5120 Grm. CO_2, entsprechend 0,13964 Grm. C = 59,42 % C und 0,1074 Grm. H_2O, entspr. 0,01193 = 5,08 % H.

III. 0,2310 Grm. Substanz gaben 0,5048 Grm. CO_2, entsprechend 0,13767 Grm. C = 59,59 % C. *Wasserbestimmung verunglückt.*

IV. 0,2341 Grm. Substanz gaben 14 Ccm. N bei 18° und 759 Mm. Druck = 6,89 % N.

V. 0,3050 Grm. Substanz gaben 19 Ccm. N bei 23° und 757 Mm. Druck = 6,9 % N.

Berechnet auf die Formel $CH_3CO.CH_2.CO.NH.C_6H_4.COOH$:			Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{11} = 132	59,78 %		59,46	59,42	59,59	—	—
H_{11} = 11	4,98 „		5,6	5,08	—	—	—
N = 14	6,34 „		—	—	—	6,89	6,9
O_4 = 64	28,95 „		—	—	—	—	—
221	100,00 %.						

Bei einem weiteren Versuche wurden p-Amidobenzoësäure und Acetessigester zusammen 116 Stunden lang auf dem

Wasserbade erwärmt. Das nach dieser Zeit abgeschiedene Produkt, aus Eisessig umkrystallisirt, verhielt sich hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften genau wie das oben beschriebene Produkt, unterschied sich von dem Ausgangsmaterial der p-Amidobenzoësäure nur durch seinen etwas höher liegenden Schmelzpunkt (Schmelzp. 189°—190°), sowie durch seine geringere Löslichkeit in Aether. Dass in diesem Produkte die schon oben erwähnte Acetylacet-p-amidobenzoësäure vorliegt, beweist die nachstehende Bestimmung.

Analyse:

0,1960 Grm. Substanz gaben 10,7 Ccm. N bei 27° und 761 Mm. Druck = 6,03 % N.

Die Formel $C_{11}H_{11}NO_4$ verlangt 6,34 % N; p-Amidobenzoësäure hingegen N = 10,2%.

Die Acetylacet-p-amidobenzoësäure ist in heissem Wasser und heissem Eisessig leicht löslich, leicht gelöst wird sie ferner von kaltem Methylalkohol, verdünnter Natronlauge oder einer Lösung von kohlensaurem Natrium. Ein Natriumsalz liess sich aus den Lösungen der beiden letztgenannten Reagentien nicht isoliren, es scheinen dieselben vielmehr schon in der Kälte den Körper zu spalten, denn ein aus der Lösung der Acetylacetamidobenzoësäure in verdünnter Natronlauge ausgefälltes Silbersalz ergab 43,81 % Ag, während das Silbersalz der Amidobenzoësäure 44,3 % Ag erfordert.

Da, wie aus den oben angeführten Thatsachen zu ersehen, die Bildung der Acetylacet-p-amidobenzoësäure ziemlich viel Zeit erfordert, versuchte ich, ob vielleicht durch Zusatz von 1 Tropfen Pyridin die Condensation beschleunigt würde. Zu diesem Zwecke erhitzte ich 5 Grm. p-Amidobenzoësäure, 5 Grm. Acetessigester und 1 Tropfen Pyridin 32 Stunden lang über einer ganz kleinen Flamme im Kölbchen mit Rückflusskühler. Allmählich trat die Abscheidung eines gelblichweissen Produktes ein, das in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich war. Zur Reinigung wurde es nach dem Zerreiben wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Der Körper zeigte keinen Schmelzpunkt. Dass die Condensation in einem ganz anderen Sinne erfolgt war, zeigen die nachstehenden Analysen. Das Pyridin konnte bei der Bildung dieses Körpers nicht direkt

betheiligt sein, da die angewandte Menge (1 Tropfen) viel zu gering war.

Analysen:

I. 0,2570 Grm. Substanz gaben 0,6030 Grm. CO_2, entsprechend 0,16445 Grm. C = 63,99 % C, und 0,1150 Grm. H_2O, entspr. 0,01277 Grm. H = 4,97 % H.

II. 0,1462 Grm. Substanz gaben 0,3390 Grm. CO_2, entsprechend 0,092454 Grm. CO_2 = 63,23 % C, und 0,0674 Grm. H_2O, entsprechend 0,00749 Grm. H = 5,14 % H.

III. 0,2000 Grm. Substanz gaben 13,8 Ccm. N bei 21° und 752 Mm. Druck = 7,77 % N.

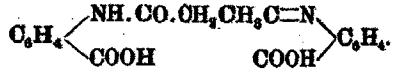
Diese Werthe stimmen aber auf eine Formel $C_{18}H_{16}N_2O_5$.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{16}N_2O_5$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{18} = 216	63,53 %	63,99 %	63,23 %	—
H_{16} = 16	4,71 „	4,97 „	5,14 „	—
N_2 = 28	8,23 „	—	—	7,77 %
O_5 = 80	28,53 „	—	—	—
340	100,00 %.			

Vielleicht dürfte in diesem Falle, wo Pyridin die Condensationsbedingungen begünstigen sollte, eine Condensation gemäss nachstehender Gleichung eingetreten sein:

$$2(C_6H_4.NH_2.COOH) + CH_3CO.CH_2COOC_2H_5 = H_2O + C_2H_5OH + C_{18}H_{16}N_2O_5.$$

Würde sich diese Annahme bestätigen, so müsste in dem erhaltenen Körper eine Verbindung etwa von folgender Constitutionsformel vorliegen:



Vorläufig kann ich diese Formel nur als wahrscheinlich ansehen, einen exacten Beweis für dieselbe zu erbringen, ist bei den mir zur Verfügung stehenden Materialmengen bisher noch unmöglich gewesen.

p-Amidobenzoësäure und Methylacetessigester.

p-Amidobenzoësäure wurde mit einem Ueberschuss von Methylacetessigester 90 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Als nach dieser Zeit nur eine unbedeutende Menge Reactionsprodukt abgeschieden war, wurden die Componenten noch 7 Stunden lang über freiem Feuer erhitzt. Da auch jetzt

noch die Menge des abgeschiedenen Produktes äusserst minimal blieb, so liess ich die Flüssigkeit, die ganz dunkelbraun gefärbt war, in einer flachen Schale verdunsten und erhielt so einen stark mit Oel durchsetzten Krystallbrei, der durch Aufstreichen auf Thonplatten möglichst von den öligen Beimengungen befreit wurde. Es hinterbleibt schliesslich auf der porösen Platte eine nicht sehr bedeutende Menge eines festen Körpers, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich reinigen liess. Die so gewonnenen Krystalle waren schwach gelblich gefärbt und seideglänzend. Sie schmolzen bei 195°—196°. Dass hier keine unveränderte p-Amidobenzoësäure vorliegt, lehrt einerseits der Schmelzpunkt, andrerseits die nachstehende Analyse.

Analyse:

0,2886 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. N bei 22° und 762 Mm. Druck = 6,10 %.

Ein Condensationsprodukt von der Formel $COOH.C_6H_4.NH.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$ würde 5,96% N fordern, p-Amidobenzoësäure hingegen 10,2% N. Leider war die Menge des gebildeten Reactionsproduktes zu gering, um eine vollständige Analyse davon auszuführen, doch sprechen die Analyse sowie die sonstigen physikalischen Eigenschaften für ein Produkt von obiger Zusammensetzung. Da die Ausbeute nur äusserst minimal war, so versuchte ich, ob nicht vielleicht unter Druck günstigere Ausbeuten zu erzielen sein würden. Zu diesem Zwecke erhitzte ich 3 Grm. p-Amidobenzoësäure mit 4 Grm. Methylacetessigester 65 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf dem Wasserbade. Der Rohrinhalt bestand nach dem Erhitzen aus einem krystallinischen Produkte und einer öligen Flüssigkeit. Das feste Produkt wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es liefert dann Nadeln vom Schmelzp. 185°. Dieser Schmelzpunkt, die nachstehende Analyse, sowie auch das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Bleiacetat[1]) lehren, dass in dem festen Produkte unveränderte p-Amidobenzoësäure vorliegt.

---

[1]) Vergl. Ladenburg, Ber. 6, 130. Charakteristische Reaction auf p-Amidobenzoësäure.

Analyse:

0,1800 Grm. Substanz gaben 16,6 Ccm. N bei 22° und 753 Mm. Druck = 10,35 % N.

p-Amidobenzoësäure fordert 10,2 % N.

Nachdem aus den angeführten Versuchen sich ergeben, dass selbst langanhaltendes Erhitzen unter Druck nicht zum Ziele führt, dass einzig und allein geringe Mengen eines Condensationsproduktes sich durch sehr langes Erhitzen bilden können, habe ich zum Schluss noch versucht, ob vielleicht durch Zugabe eines Tropfens Pyridin die Condensationsbedingungen günstiger sich gestalten lassen. Ich habe deshalb 5 Grm. p-Amidobenzoësäure und 7 Grm. Methylacetessigester nebst 1 Tropfen Pyridin 10 Stunden lang über ganz kleiner Flamme erhitzt. Anfangs trat Lösung der Säure ein, die Flüssigkeit färbte sich dunkler, schied aber schon nach sehr kurzer Zeit einen gelblichweissen Körper ab. Nach 10stündigem Erhitzen wurde der abgeschiedene Körper gesammelt und mit Alkohol ausgekocht. In Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Reactionsprodukt unlöslich, in kohlensaurem Natrium löst es sich bereits in der Kälte und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure abgeschieden.

Analyse des aus der Reactionsflüssigkeit abgeschiedenen Rohproduktes.

I. 0,1904 Grm. Substanz gaben 15,2 Ccm. N bei 23° und 752 Mm. Druck = 8,90 % N.

Das durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigte Produkt ergab nachstehende Analysenwerthe:

II. 0,1800 Grm. Substanz gaben 0,3937 Grm. CO_2, entsprechend 0,10737 Grm. C = 59,65 % C und 0,0733 Grm. H_2O, entspr. 0,08144 Grm. H = 4,52 % H.

III. 0,2136 Grm. Substanz gaben 0,4693 Grm. CO_2, entsprechend 0,14079 Grm. C = 59,92 % C und 0,0868 Grm. H_2O, entspr. 0,009644 Grm. H = 4,51 % H.

IV. 0,1555 Grm. Substanz gaben 13,2 Ccm N bei 23° und 760 Mm. Druck = 9,56 % N.

Schliesslich habe ich den obigen Versuch controllirt und habe zu diesem Zwecke 5 Grm. p-Amidobenzoësäure und 7 Grm. Methylacetessigester unter Zugabe von 1 Tropfen Pyridin ca. 16 Stunden lang über ganz kleiner Flamme erhitzt. Das gelblichweisse, wiederholt mit heissem Alkohol ausgezogene Reactionsprodukt ergab bei der Analyse nachfolgenden Werth:

V. 0,2635 Grm. Substanz gaben 21,7 Ccm. N bei 22° und 748 Mm. Druck = 9,14 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{12}N_2O_5$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C_{15} = 180	60,00 %	—	59,65	59,92	—	—
H_{12} = 12	4,00 „	—	4,52	4,51	—	—
N_2 = 28	9,33 „	8,90	—	—	9,56	9,14
O_5 = 80	26,67 „	—	—	—	—	—
300	100,00 %.					

Die bei den Analysen gefundenen Zahlenwerthe stimmen, wenn wir von dem um einige Zehntel Procente zu hoch gefundenen Wasserstoff absehen, ziemlich genau auf die unitäre Formel $C_{15}H_{12}N_2O_5$. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren war bei der Unlöslichkeit dieses Körpers in den üblichen Lösungsmitteln ausgeschlossen. Beim Erhitzen schmilzt er nicht, sondern verkohlt erst und verbrennt sehr langsam beim anhaltenden Erhitzen. Die physikalischen Eigenschaften dieses Körpers sowie auch seine Analyse sprechen für eine p-Carbodibenzamsäure[1]), $C_{15}H_{12}N_2O_5 = CO(NH.C_6H_4COOH)_2$, welche von Griess beim Zusammenschmelzen von p-Amidobenzoësäure und Harnstoff in Form von sehr kleinen Nadeln erhalten worden ist. Diese von Griess beschriebene Verbindung ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber leicht in Ammoniak. Auf Zusatz von Chlorbaryum zu dieser ammoniakalischen Lösung fällt ein Baryumsalz aus. Alle diese Thatsachen bestätigen sich auch an der von mir erhaltenen Verbindung, nur die krystallinische Beschaffenheit konnte ich bisher nicht constatiren, doch liesse sich dieser Umstand leicht aus den verschiedenen Bildungsweisen erklären. Am schwierigsten dürfte entschieden die Bildung dieser Carbodibenzamsäure aus Amidobenzoësäure und Methylacetessigester zu erklären sein. Es muss die CO-Gruppe, welche die beiden Reste der Amidobenzoësäure vereinigt, von einem Zerfall des Methylacetessigesters herrühren, was auch im gewissen Sinne bestätigt wird durch den Umstand, dass das Condensationsprodukt von p-Amidobenzoësäure und Aethylacetessigester, bei Anwesenheit von Pyridin entstanden, dasselbe ist, als bei der analogen Condensation mit Methylacetessigester.

[1]) Griess, dies. Journ. [2] 5, 370.

p-Amidobenzoësäure und Aethylacetessigester.

Als ich p-Amidobenzoësäure mit Aethylacetessigester 70 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt hatte, war keinerlei Abscheidung eines Reactionsproduktes wahrzunehmen. Es trat auch nach weiterem 20stündigen Erhitzen über freiem Feuer keine Abscheidung ein. Beim Verarbeiten schliesslich konnten nur harzige Produkte gewonnen werden. Als ich Säure und Ester im Rohr 65 Stunden lang im Wasserbade erhitzte, konnte ich neben einer öligen Flüssigkeit nur unveränderte p-Amidobenzoësäure zurückgewinnen, was aus den nachstehenden Bestimmungen zu ersehen ist.

0,1900 Grm. Substanz gaben 17 Ccm. N bei 22° und 762 Mm. Druck = 10,16 % N.

Die Formel für Amidobenzoësäure verlangt 10,2 % N.

Nachdem die Condensation ohne Pyridin versagt hatte, habe ich 5 Grm. p-Amidobenzoësäure mit der berechneten Menge Aethylacetessigester unter Zusatz von 1 Tropfen Pyridin ca. 30 Stunden lang über ganz kleiner Flamme erhitzt. Sehr bald beginnt, wie bei dem analogen Versuche mit Methylacetessigester, die Abscheidung eines gelblichweissen Produktes. Dasselbe ist amorph, schmilzt nicht, sondern verkohlt und verbrennt langsam beim Erhitzen. In den üblichen Lösungsmitteln ist es schwer bezw. unlöslich. Leicht wird es von Ammoniak gelöst und giebt diese Lösung mit Chlorbaryum ein Baryumsalz.

Analysen:

I. 0,1760 Grm. Substanz gaben 0,3886 Grm. CO_2, entsprechend 0,11658 Grm. C = 60,21 % C und 0,0690 Grm. H_2O, entspr. 0,00766 Grm. H = 4,35 % H.

II. 0,1555 Grm. Substanz gaben 0,3439 Grm. CO_2, entsprechend 0,09379 Grm. C = 60,31 % C und 0,0605 Grm. H_2O, entspr. 0,006722 Grm. H = 4,33 % H.

III. 0,1840 Grm. Subst. gaben 14,6 Ccm. N bei 17° und 748 Mm. Druck = 9,14 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{12}N_2O_5$:			Gefunden: I.	III.	III.
C_{15} = 180	60,00 %		60,21 %	60,33 %	—
H_{12} = 12	4,00 „		4,35 „	4,33 „	—
N_2 = 28	9,33 „		—	—	9,14
O_5 = 80	26,66 „		—	—	—
300	99,99 %.				

Es hat also auch hier, wie die Analysenbefunde beweisen, scheinbar die Condensation die p-Carbodibenzamsäure, $CO(NH.C_6H_4COOH)_2$ ergeben, wenigstens sprechen hierfür die Analyse einerseits, sowie andererseits gewisse physikalische Eigenschaften. Auch hier ist die Entstehung dieser Säure nur auf einen Zerfall des Aethylacetessigesters zurückzuführen, wenn man nicht annehmen will, dass beim Erhitzen die p-Amidobenzoësäure Kohlensäure abspaltet, die nun mit zwei weiteren Molekülen p-Amidobenzoësäure dann die p-Carbodibenzamsäure liefern könnte.

p-Amidobenzoësäure und Chloracetessigester.

Als p-Amidobenzoësäure mit einem Ueberschuss von Monochloracetessigester ($CH_3CO.CHCl.COOC_2H_5$) auf dem Wasserbade erhitzt wurde, trat keine Auflösung der Säure ein, sondern der Kolbeninhalt bildete einen dicken Brei. Um jedoch einer vollständigen Umsetzung sicher zu sein, erhitzte ich den Kolbeninhalt 65 Stunden lang auf dem Wasserbade. Das nach dem Erhitzen abgeschiedene gelblich gefärbte Produkt wurde mit kaltem Alkohol und Aether gewaschen. Es schmolz bei 185°, zeigte also denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial, die p-Amidobenzoësäure. Unterscheiden kann man das Reactionsgemisch von der p-Amidobenzoësäure durch das verschiedene Verhalten gegen kohlensaures Natrium. Die Säure löst sich darin leicht in der Kälte, das Reactionsprodukt hingegen erst beim gelinden Erwärmen, und liefert dann eine Lösung, die beim Erkalten, rascher beim Reiben mit einem Glasstab ein Natriumsalz abscheidet. Löslich ist das Reactionsprodukt in viel heissem Alkohol bezw. Eisessig, lässt sich aber aus diesen sowie aus anderen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiren. Von Benzol wird es scheinbar schwer gelöst, schwer löslich bezw. unlöslich ist es in Petroläther, Ligroïn und Chloroform, löslich dagegen in heissem Essigäther.

Analysen:

I. 0,2057 Grm. Substanz gaben 0,4210 Grm. CO_2, entsprechend 0,11482 Grm. C = 55,81% C, und 0,0963 Grm. H_2O, entspr. 0,0107 Grm. H = 5,21% H.

II. 0,2197 Grm. Substanz gaben 0,4460 Grm. CO_2, entsprechend 0,12164 Grm. C = 55,4% C, und 0,1071 Grm. H_2O, entspr. 0,0119 Grm. H = 5,41% H.

III. 0,2720 Grm. Substanz gaben 18 Ccm. N bei 21° und 749 Mm. Druck = 5,86 % N.

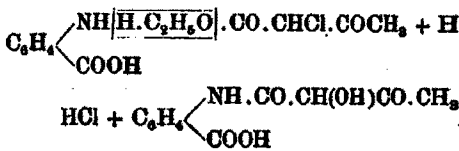
IV. 0,8190 Grm. Subst. gaben 15,5 Ccm. N bei 22° und 744 Mm. Druck = 5,4 % N.

Diese Analysen stimmen so ziemlich auf die unitäre Formel $C_{11}H_{11}NO_5$, zumal wenn man berücksichtigt, dass eine Reinigung des Reactionsproduktes durch Umkrystallisiren nicht gelang.

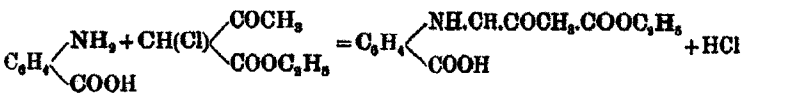
Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{11}NO_5$:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_{11} = 132	55,69 %		55,81	55,4	—	—
H_{11} = 11	4,65 „		5,21	5,41	—	—
N = 14	5,91 „		—	—	5,36	5,4
O = 80	33,75 „		—	—	—	—
237	100,00 %.					

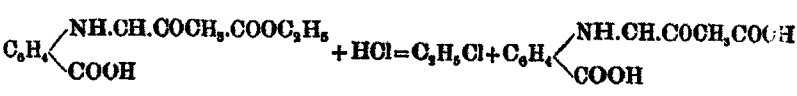
Der Körper enthält kein Chlor mehr, mithin sind zwei Möglichkeiten bei der Condensation denkbar.

I. Die Condensation erfolgt unter Alkoholabspaltung und das Chloratom wird gegen Hydroxyl ersetzt.



II. Die Condensation erfolgt unter Salzsäureabspaltung und die Aethylgruppe der Gruppe $COOC_2H_5$ wird durch (H) ersetzt.





Obgleich es wohl näher liegt, da in dem Reactionsprodukte ein chlorfreies Produkt vorliegt, die zweite Möglichkeit als wahrscheinlicher anzunehmen, so spricht doch, wie aus dem Nachstehenden ersichtlich wird, alles für die erste Art der Condensationsbedingung, so dass also in dem Condensationsprodukte

von p-Amidobenzoësäure und Monochloracetessigester ein Körper vorliegt von der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}NHCOCH(OH)COCH_3\\COOH\end{cases}.$$

Charakterisirt ist diese Verbindung, wie oben schon angedeutet wurde, durch ihr Verhalten gegen eine Lösung von kohlensaurem Natrium. In dieser löst sich die Verbindung und liefert damit ein krystallinisches Natriumsalz, dessen Natriumgehalt (11,8% und 11,9% Na) mir bisher keine weiteren Schlüsse ermöglichte. Ebenso wenig Aufschluss gab ein aus dem Natriumsalz durch Fällen mit salpetersaurem Silber gewonnenes Silbersalz, das feucht eine weisse, gallertartige Masse darstellt, vor dem Lichte geschützt, getrocknet, aber eine braunschwarze Masse bildet.

Schliesslich habe ich das aus p-Amidobenzoësäure und Monochloracetessigester gewonnenene Reactionsprodukt durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure zu spalten versucht. Kocht man dasselbe mit concentrirter wässriger Salzsäure, so löst sich dasselbe bis auf einen kleinen, ganz unbedeutenden Rest in der Salzsäure auf und zwar unter Gasentwicklung. Filtrirt man die Lösung, so scheidet sie beim Erkalten gut ausgebildete, etwas röthlich gefärbte compacte Krystalle ab. Dieselben wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, verloren jedoch hierbei nicht ganz die röthliche Färbung, ebenso behielten sie dieselbe bei einem Entfärbungsversuch mittelst Thierkohle. Diese so gereinigten Krystalle erwiesen sich als chlorhaltig und waren bei 225° noch nicht geschmolzen.

Eine Analyse dieser Krystalle ergab einen Stickstoffgehalt, der auf die salzsaure p-Amidobenzoësäure stimmt.

Analyse:

0,1900 Grm. Subst. gaben 15 Ccm. N bei 21° und 743 Mm. Druck = 8,78% N.

Die Formel $(C_6H_4.NH_2.COOH)HCl$ verlangt 8,1% N.

Dass in der chlorhaltigen Substanz das salzsaure Salz der p-Amidobenzoësäure vorliegt, beweist auch der weitere Umstand, dass die Substanz, in wässrigem Ammoniak gelöst, auf Zusatz von Essigsäure Krystallnadeln vom Schmelzp. 185° abscheidet (p-Amidobenzoësäure schmilzt bei 185°—186°).

Weiter oben habe ich darauf hingewiesen, dass bei der Condensation zwischen p-Amidobenzoësäure und Monochloracetessigester zunächst Alkohol abgespalten wird und erst bei längerer Einwirkung das Chloratom einen Austausch gegen Hydroxyl erfährt. Um dies nun näher belegen zu können, habe ich bei einem weiteren Versuche 5 Grm. p-Amidobenzoësäure mit 7 Grm. Chloracetessigester 1—2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse erstarrte hierbei zu einem festen Brei. Als derselbe mit heissem Alkohol behandelt wurde, löste er sich und beim Erkalten schieden sich aus der alkoholischen Lösung gut ausgebildete Krystalle aus. Dass dieselben nicht aus unveränderter p-Amidobenzoësäure bestanden, bewies ihre Unlöslichkeit in Wasser. Der Schmelzpunkt 189° lag nur wenige Grade über dem der Amidobenzoësäure. Auch bei wiederholter Reinigung durch Umkrystalliren blieb der Körper chlorhaltig, ein Beweis, dass der Chlorgehalt nicht etwa von beigemengtem Monochloracetessigester herrühren konnte.

Analysen:

I. 0,0895 Grm. Substanz gaben 4,5 Ccm. N bei 21° und 766 Mm. = 5,77% N.

II. 0,1130 Grm. Substanz gaben 0,0595 Grm. AgCl, entsprechend 0,01472 Grm. Cl = 13,03% Cl.

Ein Körper von der Formel $COOH.C_6H_4.NH.CO.CHCl.COCH_3$ verlangt. N = 5,5%; Cl = 13,9%.

Mit diesen Zahlen stimmen aber so ziemlich die oben gefundenen Werthe. Ferner spricht für diese Formel der weitere Umstand, dass die neutral reagirende Lösung des chlorhaltigen Körpers in Alkohol nach Zusatz von Wasser und nach dem Erhitzen stark sauer reagirt, was auf eine Abspaltung von Salzsäure schliessen lässt. Es wird daher dieses chlorhaltige Zwischenprodukt beim längerem Erhitzen sein Chloratom gegen Hydroxyl austauschen und somit den Körper von der Formel $COOH.C_6H_4NH.CO.CH(OH)CO.CH_3$ ergeben.

Ueber α-Dichlorpropionthioamid;

von

Julius Troeger und Erich Ewers.

(Aus dem Laboratorium für synthetische Chemie der Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Die Zahl der Thioamide der einbasischen Säuren der Fettreihe ist verhältnissmässig klein. Wir kennen ein Thioacetamid [1]) sowie ein Thiopropionamid [2]), die sich entweder durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf die entsprechenden Amide oder durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die zugehörigen Nitrile gewinnen lassen. Hinsichtlich der Constitution dieser Thioamide kommen zwei verschiedene Formeln in Betracht,

die beide in den verschiedenen Darstellungsweisen eine Erklärung finden.

Im Nachstehenden wollen wir kurz über ein weiteres Thioamid der Fettreihe berichten, das α-Dichlorpropionthioamid, $CH_3CCl_2CSNH_2$ resp. $CH_3CCl_2C(SH)(NH)$, welches als ein α-Dichlorsubstitut des bereits bekannten Thiopropionamids vom Schmelzp. 42°—43° anzusehen ist.

Dasselbe ist ein gut krystallisirender Körper, jedoch von so geringer Beständigkeit, dass er zuweilen schon während seiner Abscheidung eine theilweise Zersetzung erfährt. Wir haben daher uns mit der Feststellung seiner Eigenschaften sowie seiner Zusammensetzung begnügen müssen. Leitet man in das reine α-Dichlorpropionitril oder in das mit Alkohol verdünnte Nitril Schwefelwasserstoffgas ein, so bleibt das Nitril vollständig intakt. Sowie man aber zu der alkoholischen Lösung des Nitrils eine geringe Menge alkoholischen Ammoniaks zufügt und dann in diese Lösung Schwefelwasserstoffgas einleitet,

[1]) Bernthsen, Ann. Chem. 192, 46 u. Hofmann, Ber. 11, 340.
[2]) Hubacher, Ann. Chem. 259, 226.

färbt sich diese Flüssigkeit gelb und beim längeren Einleiten beobachtet man sogar eine Erwärmung der Flüssigkeit. Im Anfang unserer Versuchsreihe wählten wir folgende Vorschrift zur Darstellung des Thioamids: 10 Grm. Nitril, 20 Grm. alkoholisches Ammoniak und 20 Grm. Alkohol wurden mit Schwefelwasserstoffgas unter Kühlung gesättigt und dann die alkoholische Lösung auf einer grossen Anzahl flacher Uhrschälchen in der Kälte durch Aufblasen eines Luftstromes möglichst vom Alkohol befreit. Durch spätere Versuche hat sich herausgestellt, dass es zweckmässig ist, die Alkoholmenge zu erhöhen, so dass man das Nitril etwa mit dem 4—5fachen Volumen Alkohol verdünnt, und die Menge des zugefügten alkoholischen Ammoniaks möglichst zu verringern. Ferner ist es nicht rathsam, Mengen des Nitrils von 10 Grm. zu verarbeiten, da man die hierdurch sich ergebenden Flüssigkeitsmengen in kurzer Zeit schlecht durch Abblasen vom Alkohol befreien kann. Jede Wärmezufuhr muss vermieden werden, da, wie unsere Beobachtungen zeigen, zuweilen schon die Zimmertemperatur zersetzend wirkt. Wir haben daher unsere Versuche meist in einem kalten Raume während der Wintermonate ausgeführt und haben unter solchen Umständen das Thioamid viel beständiger gefunden. Arbeitet man unter den beschriebenen Bedingungen, so gewinnt man nach dem Sättigen der mit alkoholischem Ammoniak versetzten Lösung des Nitrils in Alkohol eine gelblich gefärbte Lösung, die durch Abblasen auf flachen Uhrgläsern vom Alkohol befreit, ein gelbliches Oel hinterlässt, das in schönen blättrigen, gelblichweissen Krystallen erstarrt. Die Ausbeute ist scheinbar quantitativ, jedoch insofern ohne Werth, da das Thioamid nur von sehr geringer Beständigkeit ist. Für die Darstellung des Thioamides ist zu berücksichtigen, dass während des Einleitens von Schwefelwasserstoff eine Abscheidung von Chlorammon nicht auftreten darf, ebenso nicht beim Abdunsten des Alkohols nach vollendeter Umsetzung. Es bildet sich zwar das Thioamid auch, wenn eine derartige Abscheidung von Chlorammon eintritt, doch ist die Ausbeute natürlich nicht so günstig, da das Auftreten von Chlorammon nur auf eine Zersetzung zurückgeführt werden kann, die das Schwefelammon, das aus dem alkoholischen Ammoniak beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ge-

bildet wird, auf die in dem Nitril bezw. Thioamid enthaltenen Chloratome ausübt. Wird Chlorammon abgeschieden, so kann man es nötigenfalls mittelst Wasser beseitigen, da das Thioamid in kaltem Wasser unlöslich ist.

Sobald unter normalen Verhältnissen das Thioamid sich gebildet hat, scheidet es sich nach dem Abblasen des Alkohols als Oel ab, das in sehr gut ausgebildeten blättrigen Krystallen erstarrt, die sich zuweilen in kalten Räumen einige Stunden erhalten lassen. Beobachtet man neben diesen nur schwach gelblich gefärbten Krystallen das Auftreten von dunkelgelben oder orangegelben Partikeln, so ist bereits die Zersetzung im Gange, die als Endprodukt nach längerem Stehen gewöhnlich neben Chlorammon und Schwefel ein zähes Oel liefert. Bei unseren ersten Versuchen, wo wir mit relativ grossen Mengen von alkoholischem Ammoniak arbeiteten, kam es zuweilen vor, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff reichliche Chlorammonabscheidung unter gleichzeitiger Erwärmung der Flüssigkeit stattfand. Lässt man eine derartige Probe im verschlossenen Gefäss stehen, so beobachtet man schliesslich auch die Abscheidung von krystallinischem Schwefel, der sich nach dem Abfiltriren des Rückstandes durch Waschen mit Wasser von dem Chlorammon leicht trennen lässt. In den seltensten Fällen giebt das alkoholische Filtrat nach dem Abdunsten des Alkohols noch das Thioamid, meist nur ein braunes Oel von wenig erquicklichem Aeusseren, so dass wir auf dessen weitere Untersuchung verzichteten. Nicht besser gestaltete sich das Zersetzungsprodukt, als wir die mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Nitrillösung im Rohr mehrere Stunden lang bei Wasserbadtemperatur erhitzten. Dieselben Zersetzungsprodukte, Chlorammon, Schwefel und ein dickliches, gelbes Oel traten hierbei auf. Wir haben, da alle diese Zersetzungsprodukte zur Untersuchung wenig einluden, auf eine ausführlichere Aufklärung dieses so leicht eintretenden Zerfalls des Thioamids verzichtet.

Selbstverständlich bot die Analyse dieses Thioamids grosse Schwierigkeiten, da eine Reinigung desselben durch Umkrystallisiren oder Ausfällen aus irgend einer Lösung von vornherein ausgeschlossen war. Wir haben daher, um das Produkt zur Analyse möglichst rein und unzersetzt zu erhalten, die alkoho-

lische Lösung in einem kalten Raume möglichst rasch auf einer Reihe von Uhrgläsern durch Abblasen vom Alkohol befreit und die abgeschiedenen, zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle direct zur Analyse verwendet. Die nachstehende Schwefelbestimmung zeigt, dass in dem erhaltenen Produkte das gewünschte α-Dichlorpropionthioamid vorliegt.

Analyse:

0,1943 Grm. Substanz gaben 0,2899 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03982 Grm. S = 20,49 % S.

Berechnet auf die Formel $C_3H_6Cl_2SN$:	Gefunden:
S = 20,25 %	20,49 %.

Wir haben auch an Produkten verschiedener Darstellung Chlorbestimmungen ausgeführt und sind hierbei zwar nicht zu genau stimmenden Werthen gelangt, wohl aber zu solchen Resultaten, die deutlich für die obige Formel sprechen. Dass die Chloratome in dem Thioamid sehr reactionsfähig sind, beweist die oben angedeutete Bildung von Chlorammon sowie der weitere Umstand, dass das zu obiger Schwefelbestimmung dienende Präparat schon nach mehrstündigem Stehen im geschlossen Gefässe Salzsäurenebel beim Oeffnen des Gefässes zeigte.

Einige Chlorbestimmungen, die wir mit Produkten verschiedener Darstellung ausführten, ergaben 40,69 % Cl, 42,1 % Cl und 43,1 % Cl, während die obige Formel 44,9 % Cl verlangt.

Das so gewonnene α-Dichlorpropionthioamid bildet schwach gelblich weisse, äusserst unbeständige Krystalle, die bei ca. 54° unter Zersetung schmelzen, in Alkohol und Aether sich lösen, unlöslich aber in kaltem Wasser sind. Beim Stehen im geschlossenen Gefässe verschwinden die Krystalle und gehen in eine klebrige, schwefelgelbe, zuweilen auch wohl tief rothbraune Masse über.

Ueber das Wismuthoxydul und das Wismuthsulfür;

von

R. Schneider.

Der ersten von den beiden zur Darstellung des *Wismuthoxyduls* vor langer Zeit von mir vorgeschlagenen Methoden[1]) ist mit Recht der Vorwurf zu grosser Umständlichkeit gemacht worden, — mit um so grösserem Recht, als trotz des dabei einzuschlagenden weiten Umwegs doch nicht mit völliger Sicherheit ein ganz reines Präparat erhalten wird.

Die zweite Methode[2]) ist zwar erheblich einfacher als die erste, leidet aber an dem Uebelstande, dass es nur schwierig und langsam gelingt, dem Niederschlage den letzten Rest der darin neben Wismuthoxydul in erheblicher Menge enthaltenen Zinnsäure zu entziehen.

Anstatt dieser beiden Methoden kann man sich mit Vortheil und besserem Erfolge des im Nachstehenden beschriebenen Verfahrens bedienen, welches ich bei all' seiner Einfachheit als das sicherste zu bezeichnen und als einwandfrei anzusehen Grund habe.

Man giesst die Auflösung von 3 Thln. Wismuthoxyd in der eben nöthigen Menge reiner Salpetersäure langsam und

---

[1]) Pogg. Ann. 88, 60 ff. Das Wesentliche der Methode besteht, kurz gefasst, darin, dass die Reduction des Wismuthoxyds zu Oxydul durch Vermischen einer vermittelst Weinsteinsäure klar gehaltenen, kalischen und stark verdünnten Lösung von 3 Thln. Wismuthoxyd mit einer verdünnten kalischen Lösung von 1,45 Thln. Zinnchlorür bei Luftabschluss bewirkt, darauf aus der dunkelbraun gewordenen Lösung durch Zusatz gewisser Salze (z. B. Na_2CO_3) zinnsaures Wismuthoxydul abgeschieden und diesem (nach dem Auswaschen durch Decantiren bei Luftabschluss) durch fortgesetzte Behandlung mit Kalilösung (stets bei Luftabschluss) die Zinnsäure entzogen wird.

[2]) Pogg. Ann. 88, 89 ff. Bei dieser Methode wird ein mässig verdünntes, klares Gemisch der salzsauren Lösungen gleicher Moleküle Wismuthoxyd und Zinnchlorür unter stetem Umrühren in überschüssige verdünnte Kalilösung (1:16) eingetragen, der schwarzbraune, stets zinnhaltige Niederschlag bei Luftabschluss ausgewaschen und demselben durch fortgesetzte Behandlung mit Kalilösung die Zinnsäure allmählich entzogen.

unter stetem Umrühren in verdünnte Kalilösung, welche letztere auch nach beendigter Fällung im Ueberschuss bleiben muss, und wäscht den Niederschlag von Wismuthhydroxyd durch Decantiren möglichst vollständig aus. Darauf überträgt man denselben mit luftfreiem Wasser, worin 2 % Aetzkali gelöst sind, in eine hinreichend geräumige, dicht verschliessbare Flasche, so dass diese etwa zur Hälfte angefüllt ist. Während man nun durch starkes kreisförmiges Bewegen der Flasche (am besten auf einer unter 10° geneigten Platte) das Wismuthhydroxyd in der Flüssigkeit dauernd gleichmässig suspendirt erhält, lässt man die klare kalische Lösung von 1,45 Theilen frisch bereiteten Zinnchlorürs ($SnCl_2 + 2H_2O$) langsam und in ganz dünnem Strahl (am besten aus einer Glashahnbürette) vermittelst eines Trichters mit weiter Oeffnung dem Flascheninhalt zufliessen. Die Flasche ist darauf schnell mit luftfreiem Wasser ganz anzufüllen, dicht zu verschliessen und der Inhalt zur Beschleunigung der Reaction häufiger stark umzuschütteln.

Es gelingt auf diese Weise bei einiger Uebung unschwer, die Zinnlösung dem in der Flüssigkeit gleichmässig suspendirten Wismuthhydroxyd so zuzuführen, dass sie in keinem Zeitpunkte und an keiner Stelle im Ueberschuss aufzutreten vermag.

Während des Zuflusses der Zinnlösung färbt sich das Wismuthhydroxyd anfangs bräunlich, schnell dunkelbraun, und es ist am Ende der Reaction in ein *vollkommen gleichmässiges*, fast rein schwarzes, lockeres Pulver verwandelt. — Nach anhaltendem Auswaschen (durch Decantiren bei Luftabschluss), anfangs mit verdünnter Kalilösung, dann mit luftfreiem Wasser zeigt sich der Niederschlag *frei von Zinn*, und er besitzt nun die Zusammensetzung des *Wismuthoxyduls*.

Die Beschaffenheit dieses Niederschlags ist übrigens verschieden und abhängig von dem Verdünnungsgrade der bei der Reduktion benutzten Kalilösung. Enthielt diese mehr als 2 % Kali, so sinkt der schwarze Niederschlag, während er in dünnerer Kalilösung locker und flockig bleibt, ziemlich schnell auf ein weit geringeres Volumen zusammen und bildet nun ein völlig homogenes, dichtes, *schwarzgraues* Pulver, — ein Vorgang, welcher offenbar auf der Umwandlung des An-

fangs gefällten Wismuthoxydulhydrats in die wasserfreie Verbindung beruht.[1])

Die nach beendigter Reduktion von dem schwarzen Niederschlage abgehobene, völlig farblose und klare Lösung enthält — abgesehen von dem Ueberschuss an Kali — nur zinnsaures Kali, denn sie giebt nach dem Ansäuern auf Zusatz von Schwefelwasserstoff eine rein gelbe Fällung von Zweifach-Schwefelzinn. Die Reaction hat sich also mit voller Glätte vollzogen im Sinne der einfachen Zeichen

$$Bi_2O_3 + SnO = 2BiO + SnO_2$$

und der Verlauf derselben ist ein so präciser, zugleich ein so in die Augen fallender, dass sie nicht ungeeignet erscheint, an passender Stelle als Vorlesungsversuch vorgeführt zu werden.

Auch das gelbe Wismuthoxyd von der Beschaffenheit, wie es aus dem Hydroxyd beim Stehen desselben unter mässig concentrirter Kalilauge erhalten wird, kann nach dem vorstehenden Verfahren zu Wismuthoxydul reducirt werden, doch erheischt die Ausführung des Versuches besondere Aufmerksamkeit, da das dichtere gelbe Oxyd während des Zufliessens der Zinnlösung nicht mit gleicher Sicherheit so gleichmässig wie das lockere Hydroxyd in der Flüssigkeit suspendirt erhalten werden kann. Das Oxydul wird in diesem Falle gleich in dem dem gelben Oxyde entsprechenden wasserfreien Zustande als ein dichtes, schwarzgraues Pulver erhalten.

Da das nach diesem Verfahren dargestellte Wismuthoxydul hinsichtlich seiner Eigenschaften und seines Verhaltens mit dem früher beschriebenen Präparate wesentlich übereinstimmt, so darf ich mich darauf beschränken, dem früher darüber Mitgetheilten kurz Folgendes hinzuzufügen.

Die Zusammensetzung des Präparates entspricht mit hinreichender Annäherung der Formel BiO.

---

[1]) Eine ganz ähnliche Umwandlung erfährt bekanntlich das weisse Wismuthhydroxyd, indem es bei einigem Verweilen unter mässig concentrirter Kalilauge ziemlich schnell und unter starker Volumverminderung in dichtes, gelbes wasserfreies Oxyd übergeht.

1. 1,051 Grm. (unter luftfreier Kohlensäure getrocknet) verloren bei der Reduktion im Wasserstoffstrome 0,075 Grm. und hinterliessen 0,976 Grm. met. Wismuth.

2. 1,012 Grm. gaben beim Erhitzen an der Luft bis zur Gewichtsconstanz 1,047 Grm. Wismuthoxyd von schön gelber Farbe.

Berechnet für BiO:			Gefunden:	
			1.	2.
Bi = 208,0	—	92,85 %	92,86	92,74
O = 16	—	7,15 „	7,13	7,26 (Diff.).
224,0		100,00 %.		

Nachdrücklich sei nochmals hingewiesen auf die völlige *Homogenität* des Präparates, die sich bei der mikroskopischen Betrachtung, und zwar bei heller wie bei matter Belichtung, — bei schwacher wie bei starker Vergrösserung besonders deutlich bemerkbar macht. Diese Homogenität giebt sich auch schon bei der Darstellung des Präparates dadurch zu erkennen, dass sich bei dem häufigen Aufschütteln des Niederschlags in der Flüssigkeit nicht die geringsten Entmischungserscheinungen zeigen. Wäre das Präparat nur ein Gemenge von met. Wismuth und Wismuthhydroxyd, so würde sich beim Absetzen des aufgeschüttelten Niederschlags das schwerere Wismuth besonders in der Bodenschicht, das weit leichtere Hydroxyd besonders in den oberen Schichten ansammeln, und wenn auch von einer scharfen Abgrenzung beider Schichten gegen einander selbstverständlich nicht die Rede sein kann, so würde sich doch in der Färbung der unteren und der oberen Schicht ein Unterschied bemerkbar machen. Nichts Derartiges ist beobachtet worden.

Endlich sei bemerkt, dass, wenn das vollständig ausgewaschene Oxydul im noch feuchten Zustande in dünner Schicht auf breiter Fläche dem Luftzutritt ausgesetzt wird, es sich allmählich durch die ganze Masse in weisses, flockiges Hydroxyd verwandelt. Beigemengtes Wismuth würde unter diesen Umständen vermuthlich keine Veränderung erfahren und als graues Pulver hinterbleiben.

Absichtlich habe ich die Besprechung dieses neuen Verfahrens an die Spitze dieser Abhandlung gesetzt, um — wozu sich mehrfach Veranlassung finden wird — bei den folgenden

Auseinandersetzungen darauf hinweisen und zurückgreifen zu können.

Hiernach habe ich mich — nicht ohne einiges Widerstreben — noch einmal mit den Herren Vanino und Treubert zu beschäftigen. Dieselben haben[1]) gegen die von mir an ihren beiden ersten Mittheilungen[2]) geübte Kritik[3]) lauten Protest erhoben und zugleich neue Argumente für ihre Ansicht, wonach das „vermeintliche Wismuthoxydul" nur ein Gemenge von Wismuth und Wismuthoxyd sein soll, beizubringen gesucht. Obgleich sich diese neuen Argumente bei näherer Betrachtung nicht viel stichhaltiger erweisen, als die früher beigebrachten, so klingt doch auch aus dieser neuesten Mittheilung der genannten Herren wieder der schon einmal gerügte absprechende Ton eingebildeter Ueberlegenheit heraus, — ein Ton, der sich mit den allem Anschein nach noch ziemlich beschränkten chemischen Kenntnissen und Erfahrungen der genannten Herren in einem auffälligen Contrast befindet.

Dieselben haben in ihrer jüngsten Veröffentlichung zunächst einen schweren Vorwurf gegen mich erhoben, und zwar mit den l. c. S. 1072 unten verzeichneten Worten:

> „Schneider behauptet, dass wir immer mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür gearbeitet hätten, also unter Bedingungen, die nach seiner Ansicht der Bildung des Wismuthoxyduls schnurstracks zuwiderlaufen. Diese Behauptung ist nicht richtig."

Ich muss diesen Vorwurf als einen durchaus unberechtigten entschieden zurückweisen. Ich beziehe mich dabei auf das, was ich in meiner Erwiderung auf S. 568 mit klaren, nicht missverständlichen Worten ausgesprochen habe, indem ich nochmals ausdrücklich bemerke, dass mir als ein *Ueberschuss an Zinnchlorür* alles das gilt, was *mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. Wismuthoxyd* vorübergehend oder dauernd zur Wirkung gelangt.

---

[1]) Ber. 32, 1072.
[2]) Ber. 31, 1113 u. 2267.
[3]) Dies. Journ. [2] 58, 562.

Hiernach richte ich an die Herren Vanino und Treubert die Frage: War bei dem in ihrer II. Mittheilung S. 2267 und 2268 mit breiter Ausführlichkeit besprochenen Versuche, bei welchem — in nicht eben geschickter Weise — die titrirte Wismuthlösung „langsam und vorsichtig“ zu der *ganzen Menge* der kalischen Zinnchlorürlösung hinzugefügt wurde, — war bei diesem Versuche[1]) im ersten Drittel seines Verlaufes (d. h. bis zum Verbrauch von 35 Ccm. Wismuthlösung) Zinnchlorür etwa *nicht im Ueberschuss* vorhanden? Und war es nicht lediglich durch diesen Ueberschuss an Zinnchlorür bedingt, dass in der betreffenden Phase der Fällung *nur met. Wismuth* abgeschieden wurde?

Ich beziehe mich ferner auf die in meiner Erwiderung (l. c. S. 570 unten und S. 571) gemachten Bemerkungen. Wie reimt es sich denn auch zusammen, wenn die genannten Herren kurz vorher (II. Mitth. S. 2269 oben) sagen: „Da die folgenden Versuche in allem Wesentlichen nach den für die Darstellung des Wismuthoxyduls angegebenen Vorschriften ausgeführt werden mussten“, und wenn dann unmittelbar darauf über zwei Versuche berichtet wird, bei denen die gemischten Lösungen von 0,7316 Grm. Wismuth und 0,9946 Grm. Zinnchlorür *(entsprechend 1 Mol. Bi_2O_3 und 3 Mol. $SnCl_2$)* in überschüssige Kalilösung eingegossen wurden, bei welchem Verhältniss die ganze Wismuthmenge als Metall gefällt werden *musste?* Ich frage die Herren Vanino und Treubert abermals: war das *kein Ueberschuss* an Zinnchlorür, und waren das etwa geeignete Versuche, um das von mir angegebene „anscheinend brauchbarste“ Verfahren auf seine Brauchbarkeit zu prüfen?

Es war also unbestritten *ganz richtig*, wenn ich in Bezug auf die hier citirten Fälle von *einem Ueberschuss an Zinnchlorür*

---

[1]) Dieser Versuch wird auffallenderweise jetzt völlig todtgeschwiegen. Auch meine Nachfrage nach der Herkunft und Bedeutung der Zahl 0,2758 Grm., als der bei diesem Versuche angeblich angewandten Menge Zinnchlorür, haben die Herren Vanino und Treubert gänzlich ignoriren zu sollen geglaubt, obgleich ich (s. meine Erwiderung S. 567 Note) ausdrücklich gesagt hatte, dass der hier offenbar vorliegende Widerspruch dringend der Aufklärung bedürfe. War es den Herren unbequem, die erforderliche Auskunft zu geben und warum?

gesprochen habe; *nicht minder richtig* ist und bleibt es, dass die in diesen Fällen von den Herren Vanino und Treubert eingehaltenen Versuchsbedingungen den von mir für die Darstellung des Wismuthoxyduls gegebenen Vorschriften *schnurstracks zuwiderliefen.* Mögen sich die Herren drehen und wenden, wie sie wollen: ihr Bemühen, die in ihrer II. Mittheilung besprochenen, nichts weniger als beweiskräftigen Versuche auch jetzt noch und hinterher als brauchbares Beweismaterial für ihre Ansicht zu verwerthen, muss als ein gänzlich verfehltes von der Hand gewiesen werden.

Dies gilt ganz ins Besondere auch von den in der II. Mittheilung S. 2269 verzeichneten 4 Versuchen, auf welche zurückzugreifen ich dadurch veranlasst bin, dass die genannten Herren in ihrer jetzigen III. Mittheilung[1]) nochmals auf diese Versuche verwiesen haben, und zwar unter dem ausdrücklichen Bemerken, dass dieselben genau nach meiner Vorschrift ausgeführt seien.[2])

Bezüglich dieser 4 Versuche finden sich folgende Worte verzeichnet:

„Zur Darstellung von Oxydul nahmen nun Schiff[3]) und Schneider den dritten Theil des Zinnchlorürs, der, wie oben bewiesen, zur völligen Ausfällung des Wismuths als Metall nöthig ist. Wie vorauszusehen, ergaben unsere Analysen, dass auch in der That nur der dritte Theil an Wismuth ausfällt, während das Uebrige durch die vor-

---

[1]) Ber. 32, 1073.

[2]) Zum Ueberfluss ist diese Vorschrift hier nochmals mitgetheilt, und zwar ebenso ungenau, wie schon das erste Mal in der II. Mitth. S. 2270. Wenn man die Angaben eines Autors zwischen Anführungsstrichen wiedergiebt, so pflegt man genau verbotenus zu citiren. Von diesem Grundsatz scheinen die Herren Vanino und Treubert Nichts zu wissen, denn sie lassen die in meiner Orig.-Abhandl. S. 89 (bezüglich der Eintragung der gemischten Wismuth-Zinnlösung in Kalilösung) eingeschalteten Worte „in einem dünnen Strahl und unter fleissigem Umrühren" einfach weg, obgleich diese Worte eine für das Gelingen des Versuches ganz wesentliche Cautele ausdrücken.

[3]) Davon steht in Schiff's Original-Abhandlung, welche die Herren Vanino und Treubert entweder gar nicht oder nicht mit Verständniss gelesen zu haben scheinen, *kein Wort* geschrieben.

handene Kalilauge als Metahydrat bezw. Oxychlorid abgeschieden wird."

Nach dem Wortlaute dieses Citates ist es sehr schwer, die Vermuthung abzuweisen, die qu. 4 Versuche seien gar nicht nach meiner Vorschrift, sondern nach dem Muster des auf S. 2268 umständlich beschriebenen Versuches angestellt worden, denn die citirten Worte stimmen, wie eine einfache Vergleichung ergiebt, mit der Beschreibung jenes Versuches ganz auffallend überein, während sie zu den bei Befolgung meiner Vorschrift eintretenden Erscheinungen (Fällung eines schwarzbraunen Niederschlages von zinnsäurehaltigem Wismuthoxydul) in gar keiner erkennbaren Beziehung stehen, da hier weder von vorweg ausfallendem Wismuth, noch von einer gesonderten Abscheidung „des Uebrigen als Metahydrat" die Rede ist.[1])

Sollten die qu. Versuche wirklich nach meiner Vorschrift ausgeführt sein, so würden die genannten Herren doch zunächst darauf bedacht gewesen sein müssen, dem schwarzbraunen Niederschlage die Zinnsäure zu entziehen, um den Rest, das „vermeintliche Oxydul" ihrer Untersuchung zugänglich zu machen. Darüber findet sich indess nichts angegeben.

Sei dem nun, wie da wolle: sicher ist, dass die Herren Vanino und Treubert den (auf die eine oder die andere Weise erhaltenen) Niederschlag mit Salzsäure behandelt haben, dass hierbei $^2/_3$ des Wismuths als Oxyd ausgezogen wurden, während $^1/_3$ als Metall hinterblieb, und dass sie *lediglich darauf-hin* das „vermeintliche Oxydul" als ein *Gemenge von Wismuth und Wismuthoxyd* erklärt haben.[2])

Bei diesem Calcül haben die Herren nur übersehen, dass — worauf schon in meiner Original-Abhandlung (S. 94) hingewiesen wurde — das Wismuthoxydul an sich (ganz nach

[1]) Vielleicht geben die Herren Vanino und Treubert in ihrem eigenen Interesse nachträglich Auskunft über den wahren Sachverhalt, der aus ihren bisherigen Mittheilungen nicht mit der wünschenswerthen Deutlichkeit erhellt.

[2]) Mit demselben Recht (oder vielmehr Unrecht) könnte auch behauptet werden, dass das Kupferoxydul ein Gemenge von Oxyd und Metall sei, da es an verdünnte Sauerstoffsäuren Kupferoxyd abgiebt unter Hinterlassung von met. Kupfer.

Art anderer Suboxyde) durch verdünnte Salzsäure im Sinne der Zeichen

$$3\,BiO = Bi_2O_3 + Bi,$$

und zwar mit grosser Leichtigkeit eine *Spaltung* erfährt, wobei das Wismuthoxyd als Chlorid in Lösung geht, während $^1/_3$ des Wismuths als Metall im schwammigen Zustande hinterbleibt. Da sich dies nun einmal so verhält, so ist zur Erklärung der obigen Erscheinungen die Annahme eines Gemenges im Sinne der Herren Vanino und Treubert rein willkührlich und keinenfalls danach angethan, einen Zweifel an der Existenz des Wismuthoxyduls zu begründen.

Fast will es scheinen, als hätten die genannten Herren selbst die zur Extraction des nach ihrer Ansicht in dem „vermeintlichen Oxydul" präexistirenden Wismuthoxyds benutzte Salzsäure doch nicht für ein ganz zweckmässiges und einwandfreies Reagens erachtet, denn sie haben anstatt deren und zu dem gleichen Zweck bei ihren neueren Versuchen zwei andere Reagentien angewendet, und zwar eine *kalische Lösung von Weinsteinsäure* und eine *natronhaltige Glycerinlösung*.[1])

Der Mittheilung, dass diese beiden Reagentien — was nicht bestritten wird — in ganz ähnlichem Sinne wirken wie bei den früheren Versuchen die Salzsäure, fügen die Herren Vanino und Treubert die Worte hinzu:

> „Gerade im Verhalten des vermeintlichen Oxyduls gegen letztere Reagentien erblicken wir ein weiteres wesentliches Argument für unsere Annahme, nämlich, dass ein Gemenge genannter Zusammensetzung und kein einheitlicher Körper vorliegt."

Um die Herren eines Anderen und eines Besseren zu belehren, möchte ich ihnen vorschlagen, demnächst die chemische

[1]) Dass diese beiden Reagentien sich als brauchbare Lösungsmittel für Wismuthoxyd erweisen, ist nicht eben auffallend. Jedermann kennt die ausgesprochene Neigung der Weinsteinsäure, bei Gegenwart eines Alkalis mit schweren Metalloxyden lösliche Doppelsalze (nach Art des Brechweinsteins) zu bilden. — Eine mit Natron versetzte Glycerinlösung ist bekanntlich schon von Löwe (Zeitschr. f. anal. Ch. 1883, 498) bei Versuchen zur Darstellung von reinem arsenfreiem Wismuth als Lösungsmittel für Wismuthhydroxyd angewendet worden.

Welt durch die Behauptung zu überraschen, dass das Quecksilberjodür (HgJ) kein „einheitlicher Körper“ sei, sondern ein mechanisches Gemenge von Quecksilberjodid (HgJ_2) und Quecksilber, da demselben bei der Behandlung mit einer mässig concentrirten Jodkaliumlösung Quecksilberjodid entzogen wird unter Hinterlassung von met. Quecksilber.

Eine solche Behauptung würde nicht weniger gewagt sein als die, dass das Wismuthoxydul *nur deshalb*, weil es an die beiden genannten Reagentien Wismuthoxyd abgiebt, als ein Gemenge von Wismuth und Wismuthoxyd anzusehen sei. Wie sich vom Quecksilberjodür bei der Behandlung mit Jodkaliumlösung Quecksilberjodid *abspaltet* in Folge der ausgeprägten Tendenz des Jodkaliums, mit schweren Metalljodiden lösliche Doppelsalze zu bilden, — ganz ebenso erfährt das Wismuthoxydul in Berührung mit den alkalischen Lösungen von Weinsteinsäure[1]) bezw. Glycerin eine *Spaltung in Wismuth und Wismuthoxyd*, wesentlich beruhend auf der energischen Tendenz dieser Reagentien, mit zahlreichen schweren Metalloxyden (so auch mit Wismuthoxyd) lösliche Doppelsalze zu bilden.

Es findet also *nicht* — wie die Herren Vanino und Treubert meinen — *eine einfache Entziehung bereits vorhandenen Wismuthoxyds* statt, sondern eine *Spaltung des Oxyduls* im Sinne der oben S. 532 mitgetheilten Zeichen *unter sofort erfolgender Lösung des abgespaltenen Oxydes und Ausscheidung von met. Wismuth.*

Es wird bei der Beurtheilung dieser Verhältnisse eben übersehen, dass es sich hier um ein Glied jener gewöhnlich als *Suboxyde* bezeichneten Gruppe von Körpern handelt, die sämmtlich lose, schon auf geringfügige Anlässe zur Zersetzung geneigte Verbindungen darstellen, denen man aber deshalb den Charakter wahrer chemischer Verbindungen abzuerkennen nicht berechtigt ist.

---

[1]) Schon in meiner Original-Abhandlung vom Jahre 1853 findet sich ein Hinweis auf dies Verhalten; es heisst dort S. 64 wörtlich: „Es hat also, wie es scheint, unter dem gemeinschaftlichen Einflusse der Weinsteinsäure und des concentrirten Kalis eine Theilung des Wismuthoxyduls in Metall und Oxyd stattgefunden.“

Auch mit diesen neuen, von den Herren Vanino und Treubert zur Stütze ihrer Ansicht beigebrachten Argumenten, denen sie eine ganz besondere Bedeutung beizumessen geneigt scheinen, ist es also *Nichts*. Dieselben stehen zu wahren überzeugenden Beweisen in demselben Verhältniss, wie etwa eine wirkungslose Platzpatrone zum treffenden Schuss.

Den Versuch, die bei dem ersten von mir angegebenen Verfahren zur Darstellung des Wismuthoxyduls (s. oben) auftretenden Reduktionserscheinungen auf *colloïdale* Ursachen zurückzuführen, vermag ich als einen vollberechtigten nicht anzuerkennen.

Der Hinweis auf die von Zsigmondy[1]) in seiner vortrefflichen Arbeit über die Bildung und Constitution des Goldpurpurs klargelegten Verhältnisse ist insofern nicht zutreffend, als bei dieser Arbeit schwach saure Lösungen zur Anwendung kamen und somit Bedingungen vorlagen, unter denen Zinnchlorür gar nicht reducirend auf Wismuthsalze einwirkt.

Auch die interessanten Versuche des Herrn Lottermoser[2]), der auf eine mit citronensaurem Ammon versetzte, schwach ammoniakalische Wismuthlösung eine entsprechend bereitete, aber neutrale Lösung von Zinnchlorür einwirken liess, können mit meinen Versuchen nicht ohne Weiteres in Vergleich gestellt werden, da bei jenen Versuchen auf 2 Mol. Wismuthsalz 3 Mol. Zinnchlorür angewendet wurden, also ein Ueberschuss von letzterem, unter dessen Einwirkung ein Theil des Wismuths zu Metall — anscheinend im colloïdalen Zustande — reducirt wurde.[3])

Abgesehen hiervon aber kommt in Betracht, dass es Herrn Lottermoser bisher nicht gelungen ist, das colloïdale

---

[1]) Annal. Chem. **301**, 361.

[2]) Dies. Journ. [2] **59**, 489.

[3]) Aehnliches gilt von der Mittheilung, welche kürzlich Herr Vanino (Pharm. Centralbl. Heft **40**, 276) über angeblich colloïdales Wismuth gemacht hat, denn auch hier wurde ein bedeutender Ueberschuss an Zinnchlorür (auf 2 Grm. Wismuthtartrat 1,5 Grm. Zinnchlorür) angewandt. Mit Rücksicht hierauf kann auch diesem Versuche irgend welche Beweiskraft gegen die Richtigkeit meiner Angaben nicht zugesprochen werden.

Wismuth im reinen Zustande abzuscheiden, denn nach seinen eigenen Angaben enthielt die von ihm erhaltene Fällung eine erhebliche Menge von Zinnsäure, die nicht vom Wismuth geschieden werden konnte. Nun zeigte zwar die Fällung in ihrem Verhalten (Löslichkeit in Wasser und Fällbarkeit durch Salze) eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem des Goldpurpurs, wonach die Annahme nicht ungerechtfertigt erscheint, dass in der Fällung neben colloïdaler Zinnsäure colloïdales Wismuth enthalten sei; als völlig erwiesen würde dies indess erst dann gelten können, wenn es gelänge, das colloïdale Wismuth im reinen (zinnfreien) Zustande abzuscheiden.

Angenommen aber auch, meine älteren Beobachtungen sollten — worüber weitere Versuche entscheiden müssen — auf colloïdale Erscheinungen zurückzuführen sein, so würde dies doch immer *nur bei der ersten* der von mir zur Darstellung des Wismuthoxyduls angegebenen Methoden in Frage kommen können; *die zweite und die oben S. 525 besprochene dritte Methode fallen gar nicht unter diesen Gesichtspunkt*, da bei ihnen das Auftreten colloïdaler Zustände völlig ausgeschlossen erscheint.

Was die Herren Vanino und Treubert in ihrer III. Mittheilung S. 1076 und S. 1077 über meine die *Bismuthostannate* betreffenden Angaben gesagt haben, bedarf in mehr als einer Hinsicht der Richtigstellung, bezw. der Abweisung.

Zunächst verwahre ich mich entschieden gegen die auf S. 1076 anklingende, ganz widersinnige Unterstellung, als sei ich der Meinung, dass die bei der Reduktion der Wismuthlösungen durch Zinnchlorür auftretende Braunfärbung (sei es der Lösungen oder der Niederschläge) durch die „Gegenwart der Zinnsäure bedingt" sei. Die aus meiner Original-Abhandlung S. 90 angezogenen Worte wollen und sollen doch offenbar nichts anderes sagen, als dass die gleichmässige Braunfärbung *der Verbindung* der Zinnsäure mit dem Wismuthoxydul zuzuschreiben sei; auf Grund jener Worte von einer durch die blosse „Gegenwart der Zinnsäure bedingte Braunfärbung" zu reden, ist einfach widersinnig.

Weiter sagen die Herren Vanino und Treubert in ihrer III. Mittheilung S. 1077 oben wörtlich Folgendes:

„R. Schneider wendet auch hier Zinnchlorür und Wismuthoxyd in dem Verhältniss an, dass bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Kalilauge ein Drittheil des Wismuths als Metall abgeschieden wird."

Dass ich auch in diesem Falle Wismuthoxyd und Zinnchlorür zu gleichen Molekülen angewendet habe, war *ganz selbstverständlich*, da ich ein für allemal erklärt habe, dass ich, wofern es sich um die Darstellung des Wismuthoxyduls handelt, dies Verhältniss als das *allein normale* betrachte.

Wenn die genannten Herren aber — und zwar in einer Weise, als wenn es sich um eine völlig feststehende Thatsache handelte — hinzufügen, dass auch bei Einhaltung dieses Verhältnisses ein Dritttheil des Wismuths als Metall abgeschieden werde, so kommt das wieder auf die alte Behauptung hinaus, welcher die Herren schon in ihrer II. Mittheilung S. 2270 durch die Formelgleichung

$$3Bi_2O_3 + 3Na_2SnO_2 = 2Bi + 2Bi_2O_3 + 3Na_2SnO_3$$

Ausdruck zu geben versucht haben, — eine Behauptung indess, die völlig beweislos in der Luft schwebt. Dieselbe gründet sich nämlich lediglich auf den S. 2268 der II. Mittheilung ausführlich besprochenen Versuch, von dem ich auf S. 568 u. 569 meiner Erwiderung unwiderleglich nachgewiesen zu haben glaube, dass er ein *durch und durch fehlerhafter* und daher nichts weniger als geeignet ist, für die Ansicht der Herren Vanino und Treubert als haltbares Beweisstück zu dienen; — ja man darf es unbedenklich aussprechen, dass alle aus *diesem* Versuche hergeleiteten Schlüsse als Trugschlüsse beanstandet zu werden verdienen.

Zur Sache selbst wäre etwa noch Folgendes zu bemerken.

Die Annahme, dass die Braunfärbung der hier in Rede stehenden Lösungen durch feinvertheiltes (also colloïdales) Wismuth bedingt sei, ist eben eine Annahme, für deren Richtigkeit es vorläufig an vollgültigen Beweisen fehlt. Ob und inwieweit sich mit dieser Annahme die Thatsache verträgt, dass die braunen Lösungen sich, worauf ich in meiner Erwiderung S. 573 hingewiesen habe, bei Luftzutritt von der Oberfläche aus und allmählich durch die ganze Masse zu einer klaren Flüssigkeit entfärben, mag für jetzt dahingestellt bleiben.

Dass es beim Vermischen der durch Weinsteinsäure klar gehaltenen kalischen Wismuthlösung und der kalischen Zinnlösung für den glatten Verlauf und die Vollendung der Reduktion des Wismuthoxyds zu Oxydul eines gewissen Ueberschusses an Kali bedarf, ist richtig; an einem solchen hat es aber auch bei meinen älteren Versuchen nie gefehlt, da es, um die durch Kali in den betreffenden Lösungen anfangs entstehenden Niederschläge wieder zum völligen Verschwinden zu bringen, eines nicht geringen Ueberschusses an Kali bedarf. Diesen Ueberschuss zu hoch zu greifen, verbietet sich mit Rücksicht darauf, dass durch einen solchen *bei gleichzeitiger Anwesenheit von Weinsteinsäure* leicht ein Theil des Wismuths metallisch abgeschieden wird.

Uebrigens ist es, um der vollendeten Reaction sicher zu sein, von Wichtigkeit, das Gemisch der beiden Lösungen im dicht verschlossenen und ganz gefüllten Gefässe so lange stehen zu lassen, bis die braune Farbe keine weitere Dunkelung erfährt, was durch Vergleichung von Verdünnungsproben (mit abgemessenen kleinen Mengen der braunen Lösung bei gleicher Verdünnung angestellt) mit hinreichender Sicherheit ermittelt werden kann.

Gegen die Ansicht, dass das von mir dargestellte Bismuthostannat (vergl. S. 67 meiner Original-Abhandlung) nur ein Gemenge von Wismuth, Wismuthoxyd und Zinnsäure sei, wie die Herren Vanino und Treubert glauben, spricht — ganz abgesehen von anderen Gründen — auch dies, dass das Präparat zu harten glasigen Stücken eintrocknet, die, wie ich hinzufügen kann, selbst bei starker Vergrösserung auf dem Bruch *nichts Heterogenes* erkennen lassen, und die beim Zerreiben ein vollkommen gleichmässiges *dunkelbraunes* Pulver liefern.

Um die Reihenfolge einzuhalten, in welcher die Herren Vanino und Treubert ihre Einwendungen gegen meine früheren Arbeiten über das Wismuth erhoben haben, bin ich genöthigt, im Folgenden zunächst einige Angaben über das *Wismuthsulfür* einzuschalten.

Wie sich mit Wahrscheinlichkeit vorhersehen liess, haben die genannten Herren in den mit so viel Eifer begonnenen,

freilich nicht besonders glücklichen Vernichtungskampf gegen das Wismuthoxydul nun auch die dieser Verbindung entsprechende Schwefelungsstufe, das *Wismuthsulfür* (BiS) einbezogen. Mit welchem Erfolge dies geschehen ist, wird aus Nachstehendem erhellen.

Zunächst mag hier daran erinnert sein, dass über die Frage nach der Existenz des Wismuthsulfürs schon einmal in früherer Zeit eine wissenschaftliche Controverse bestanden hat. Werther[1]) hatte bei einer im Laboratorium von E. Mitscherlich und unter dessen Auspicien ausgeführten Untersuchung durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit überschüssigem Wismuth in Hohlräumen der erstarrten Masse Krystalle gefunden, deren empirische Zusammensetzung ziemlich nahe der Formel BiS entsprach, und die daher als Wismuthsulfür angesprochen wurden, obgleich sie nach der Messung von G. Rose die Krystallform des Wismuthglanzes (ger. rhombische Säulen) besassen. Es lag hier also ein anscheinend unlösbarer Widerspruch vor zwischen der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung.

Ich habe dann im Jahre 1854 gezeigt,[2]) dass die nach Werther's Verfahren dargestellten Krystalle in der That annähernd nach der Formel BiS zusammengesetzt sind, doch wurde zugleich beobachtet, dass dieselben nach anhaltendem Auskochen mit Salzsäure unter Luftabschluss zerklüftete Skelette von mattem Metallglanz und röthlich weisser Farbe hinterliessen, die sich bei der Untersuchung als *reines Wismuth* erwiesen. Wurde dieser metallische Rückstand von der Zusammensetzung der ursprünglichen Krystalle in Abrechnung gebracht, so ergaben sich für den Rest die der Formel Bi_2S_3 entsprechenden Verhältnisse.

Damit war der scheinbare Widerspruch gelöst: die Krystalle waren — in völliger Uebereinstimmung mit ihrer (gleichfalls von G. Rose[3]) bestimmten) Form — wesentlich künstlicher Wismuthglanz mit *Einschlüssen* von metallischem Wismuth, zugleich aber zeigte sich die bemerkenswerthe Thatsache,

[1]) Dies. Journ. 27, 65.
[2]) Pogg. Ann. 91, 404.
[3]) Daselbst 91, 401.

dass *die Krystalle trotz dieser Einschlüsse eine wesentliche Aenderung ihrer Form nicht erfahren hatten.*[1])

Nachdem durch diese Versuche die Darstellbarkeit des Wismuthsulfürs auf trocknem Wege zweifelhaft geworden war, drängte sich von selbst die Frage auf, ob die Darstellung dieser Verbindung nicht auf nassem Wege gelingen möchte. Dieser Frage haben die Versuche gegolten, die ich im Jahre 1856 angestellt habe[2]) und gegen deren Ergebnisse die Herren Vanino und Treubert jetzt ihre Angriffe gerichtet haben.

In schwer begreiflicher Selbsttäuschung befangen, sind die genannten Herren auch hier wieder ausgegangen von der völlig unhaltbaren Zersetzungsgleichung

$$3Bi_2O_3 + 3Na_2SnO_2 = 2Bi + 2Bi_2O_3 + 3Na_2SnO_3,$$

welche sie trotz aller Gegenbeweise für die allein richtige zu halten, sich auch jetzt noch wenigstens den Anschein geben.

Auf dieser unrichtigen Basis werden nun weiter unrichtige Schlüsse aufgebaut: das nach der obigen Gleichung angeblich entstehende Reactionsprodukt (rechts vom Gleichheitszeichen) soll bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff — da das Zinn in der kalischen Flüssigkeit als Sulfosalz gelöst bleibt — einen Niederschlag von $2Bi + 2Bi_2S_3$ liefern, und damit soll dann bewiesen sein, dass das von mir dargestellte Wismuthsulfür kein „einheitlicher Körper" sein *könne*, sondern ein Gemenge von metallischem Wismuth und Wismuthsulfid sein *müsse*.

Zur Stütze für diese Behauptungen wird hinzugefügt, dass — wovon die Herren Vanino und Treubert sich angeblich „öfter überzeugt" haben — alle von mir für das Wismuthsulfür angeführten Eigenschaften mit denen eines Gemenges

[1]) Nachträglich sei bemerkt, dass nicht selten den glatten, lebhaft glänzenden Flächen der sonst so scharf ausgebildeten Krystalle halbkugelförmige Wülste aufsitzen; dieselben bestehen aus Wismuth und ihr Auftreten erklärt sich daraus, dass das Schwefelwismuth *vor* dem eingeschlossenen Wismuth erstarrt, und dass das letztere, sich im Moment seiner eigenen Erstarrung stark ausdehnend, die bereits festen Krystallwände an einzelnen Stellen durchbricht. (Vergl. auch meine Angaben Pogg. Ann. 96, 497 u. dies. Journ. [2] 23, 88).

[2]) Pogg. Ann. 97, 480.

von Wismuth und Wismuthsulfid „auf das genaueste“ übereinstimmen.

Ich habe z. B. angegeben, dass das Wismuthsulfür beim Drücken und Reiben mit glatten Gegenständen — im Gegensatz zum Wismuthoxydul — Metallglanz annimmt; flugs erinnern die genannten Herren an die *ganz selbstverständliche* Thatsache, dass auch ein Gemenge von Wismuth und Wismuthsulfid beim Reiben metallglänzend werde: — folglich ist das „vermeintliche“ Wismuthsulfür ein Gemenge von Wismuth und Wismuthsulfid! —

Ich habe angeführt, dass das Wismuthsulfür beim Erwärmen mit Salzsäure, indem es (nach Art des Wismuthoxyduls) eine Spaltung in Wismuth und Wismuthsulfid erfährt, sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung und unter Hinterlassung von schwammigem Wismuth auflöst; die Herren Vanino und Treubert machen dem Leser sofort die Niemanden, *selbst nicht den jüngsten Anfänger* überraschende Mittheilung, dass auch ein Gemenge von Wismuth und Wismuthsulfid durch erhitzte Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Hinterlassung von Wismuth[1]) zersetzt werde: — folglich ist das „vermeintliche“ Wismuthsulfür ein Gemenge von Wismuth und Wismuthsulfid!

Eine solche Beweisführung hat einen so starken Beigeschmack von grösster Unreife, dass sie unmöglich ernst genommen werden kann; sie ist höchstens geeignet, den Herren Vanino und Treubert beim Leser einen billigen Heiterkeitserfolg einzutragen.

Nicht um die genannten Herren weiter zu widerlegen — denn dessen wird es nach den vorstehenden Proben kaum noch bedürfen — sondern lediglich in der Absicht, meinen früheren Angaben über das Wismuthsulfür, die ich selbst loc. cit. als unvollständige bezeichnet habe, einige Ergänzungen hinzutreten zu lassen, habe ich neuerdings einige diese Verbindung betreffende Versuche angestellt und theile darüber kurz Folgendes mit.

[1]) Wohl aber schwerlich im *schwammigen* Zustande, da die Ausscheidung in dieser Form nur nach vorangegangener Spaltung zu erfolgen pflegt.

Anstatt des früheren ziemlich umständlichen Verfahrens, habe ich mich jetzt zur Darstellung des Wismuthsulfürs einer weit einfacheren Methode bedient, bei welcher das nach der oben S. 525 gegebenen Vorschrift dargestellte Wismuthoxydul als Ausgangspunkt genommen wurde. Es hat sich nämlich gezeigt, dass diese Verbindung durch geeignete Behandlung mit Schwefelwasserstoff ohne Schwierigkeit, und zwar nach dem ganz einfachen Schema

$$BiO + H_2S = H_2O + BiS$$

in Wismuthsulfür übergeführt werden kann.

Dies geschieht am besten durch mässiges Erhitzen des unter Kohlensäure getrockneten Oxyduls in einem Strome von luftfreiem trocknem Schwefelwasserstoffgas, solange noch Wasserbildung beobachtet wird. Schon die Temperatur einer kleinen Weingeistflamme genügt, um die Zersetzung leicht und vollständig herbeizuführen.

Die Umwandlung des Oxyduls in Sulfür macht sich äusserlich nur dadurch bemerkbar, dass die schwarzgraue Farbe des ersteren etwas heller, ins Schiefergraue getönt wird.

Die Zusammensetzung der so dargestellten Verbindung ergiebt sich aus Folgendem:

1. 0,611 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und etwas Kali zersetzt, gaben 0,591 Grm. Wismuthoxyd und 0,590 Grm. schwefelsauren Baryt.

2. 0,718 Grm., durch Salpetersäure zersetzt, gaben 0,691 Grm. Wismuthoxyd.

3. 0,873 Grm. verloren beim Erhitzen im Wasserstoffstrome 0,115 Grm. Schwefel (als H_2S entw.) und hinterliessen 0,758 Grm. Wismuth.

Berechnet für BiS:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
Bi = 208	86,67 %		86,74	86,28	86,83
S = 32	13,33 „		13,26	—	13,17 (Diff.).
240	100,00 %.				

Das Wismuthsulfür bildet im völlig trocknen Zustande ein schiefergraues, dichtes, vollkommen homogenes Pulver, welches in Berührung mit der Luft zur Oxydation wenig geneigt ist. Bei Luftabschluss (etwa unter Kohlensäure) erhitzt, bleibt es bei mässig gesteigerter Temperatur unverändert; bei beginnender dunkler Rothgluth schmilzt es, erfährt aber

dabei, worauf schon früher hingewiesen wurde, eine Zersetzung in Wismuth und Wismuthsulfid. — Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird es unter Auftreten von Schwefelwasserstoff zu Metall reducirt, doch beginnt die Reduktion erst beim Schmelzpunkte des Sulfürs, nimmt dann aber bei dieser Temperatur einen glatten und schnellen Verlauf.

Es erübrigt schliesslich nur noch, einige das Wismuthoxydul betreffende Bemerkungen, welche die Herren Vanino und Treubert gegen das Ende ihrer letzten Veröffentlichung haben einfliessen lassen, auf ihren wahren Werth zu prüfen, resp. darauf zurückzuführen.

Die genannten Herren haben loc. cit. S. 1080 mit lauter Betonung darauf hingewiesen, dass die Angaben über die Eigenschaften des Wismuthoxyduls „einen ganz auffallenden Mangel an Uebereinstimmung“ zeigen; die Absicht dabei war wohl hauptsächlich die, auch durch diesen Hinweis leise Zweifel an der Existenz des Wismuthoxyduls als eines „einheitlichen Körpers“ zu erwecken.

Wenn die Herren in der chemischen Litteratur belesener und bewanderter wären, als sie zu sein scheinen, so würden sie wissen, dass die Angaben über die äusseren Eigenschaften zahlreicher Verbindungen, so namentlich der Oxyde und Oxydule, oft recht erhebliche Abweichungen aufweisen, die sich indess aus verschiedenen Graden der Reinheit, verschiedenen Methoden der Darstellung, verschiedenen Graden der Dichtigkeit u. s. w. ungezwungen erklären und die daher keinerlei Handhabe für Zweifel an der Existenz der betreffenden Verbindungen darbieten. Ich erinnere, um nur ein paar Beispiele anzuführen, an Bleioxyd und Chromoxyd.

Endlich haben die Herren Vanino und Treubert noch den mehr als gewagten Versuch gemacht, meine Angaben über das *völlig homogene* Aussehen des Wismuthoxyduls unter dem Mikroskop (vergl. oben S. 527) zu entkräften. Auf S. 1080 unten (III. Mittheilung) finden sich nämlich folgende Worte verzeichnet:

„R. Schneider giebt auch an, dass das Wismuthoxydul unter dem Mikroskop ein völlig homogenes Aussehen

zeige, während ein Gemenge von Wismuth und Oxyd deutlich als solches zu erkennen ist. Dies gilt allerdings für ein Gemenge, welches man durch Mischen von metallischem Wismuth mit Wismuthoxyd herstellt, nicht aber für ein Gemenge, welches man erhält, wenn man beide Bestandtheile aus einer Lösung gleichzeitig niederschlägt."

Das heisst denn doch die Thatachen buchstäblich auf den Kopf stellen. Also etwa 71 % Wismuthoxydhydrat sollen durch etwa 29 % mechanisch beigemengtes metallisches Wismuth (und umgekehrt dieses durch jenes) völlig verdeckt und für die mikroskopische Betrachtung unzugänglich gemacht werden, und zwar nur, damit die fragliche Substanz nicht als das, was sie nach meiner Ueberzeugung ist, d. h. als Wismuthoxydul erscheine. Handelte sich's hier nachweislich um *colloïdale* Zustände, so wäre allenfalls noch einiger Sinn in der Sache; da dies aber — wenigstens für das nach den Methoden 2 und 3 (s. oben) von mir dargestellte Oxydul — *entschieden nicht der Fall ist*, so liegt hier offensichtlich eine jener Behauptungen vor, die um so dreister ausgesprochen zu werden pflegen, je mehr es ihnen an Beweisen gebricht.

Ich habe weder Lust, noch die Zeit, mich auf derartige unerquickliche Auseinandersetzungen weiter einzulassen, denn hier handelt es sich offenbar nicht um eine auf überzeugende Beweise gegründete wissenschaftliche Discussion, sondern um eitel Rechthaberei, fussend auf theils ungeschickt angestellte, theils unrichtig gedeutete Versuche und in die gehobene Sprache angemaassten Besserwissens gekleidet.

Mögen die Herren Vanino und Treubert bei ihrer *durch keinen einzigen sicheren Beweis gestützten* Ansicht verharren, und mögen sie zusehen, ob sie damit bei erfahrenen und vorurtheilsfreien Fachmännern Anklang und Zustimmung finden. Das Wismuthoxydul wird inzwischen, wie ich hoffe, fortfahren, sich eines ungestörten Daseins zu erfreuen, — gleichviel, ob die Herren Vanino und Treubert demselben die Existenzberechtigung zuerkennen oder nicht.

Berlin, im October 1899.

Die Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon durch Ameisensäure;

von

August Klages.

In meiner Abhandlung (Ber. 32, 1516) constatirte ich die leichte Ueberführbarkeit von Carvon in Carvacrol und von Dihydrocarvon in Carvenon durch Kochen mit Ameisensäure. Ich fügte am Schluss dieser Mittheilung die Bemerkung hinzu, dass diese Methode zur Darstellung des Carvomenthols mit Vortheil verwendbar sei.

Kondakow hat im Journ. f. pr. Chem. 56, 248 (1897) eine Methode zur Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon mittelst Bromwasserstoff angegeben, und sagt am Schluss von ihr, dass sie die einfachste und bequemste zur Herstellung des Carvomenthols ist.

Herr Kondakow schiebt mir nun unter, diesen Schlusssatz aus seiner Abhandlung copirt zu haben, indem er in seiner soeben erschienenen Mittheilung (dies. Journ. 60, 257) bemerkt: „durch einen **erstaunlichen Zufall** hat Herr Klages jetzt fast dasselbe wiederholt.“ Ich glaube von dieser persönlichen Bemerkung absehen zu können, umsomehr als Herr K. Ausländer ist, und ich nicht weiss, in welcher Weise russische Fachgenossen unter einander verkehren. Dagegen muss ich mich entschieden verwahren gegen die Behauptung, dass Herr K. die Umwandlung des Dihydrocarvon in Carvenon durch Ameisensäure vor mir publicirt oder auch nur so angedeutet hat, dass dieselbe einem Dritten bekannt sein musste. In allen von ihm publicirten Abhandlungen[1]), mit Ausnahme der russischen[2]), die ich nicht lesen kann, und in den von ihm selbst gegebenen Citaten (vergl. dies. Journ. 60, 262) finde ich nach wiederholter Durchsicht nichts, was auf diese „von ihm“ erworbene Erkenntniss hinweisen könnte. —

Ob de facto die von Kondakow gegebene Methode zur Darstellung des Carvenons mittelst Bromwasserstoff, oder diejenige von Klages durch Kochen mit Ameisensäure den Vorzug verdient, kann man füglich dem Urtheile der Fachgenossen überlassen.

Heidelberg, den 1. December 1899.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1897, II, 362; 1898, I, 105; Bull. soc. chim. 20, 107, 488; Chemiker-Zeitung 1897, I, 512 u. a.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1897, 3. Auch diese Abhandlung, die ich übersetzen liess, deutet nichts von der Verwendung der Ameisensäure an.

Ueber naphtylirte Phenylendiamine;

von

V. Merz und H. Strasser.

Von den hier erwähnten naphtylirten Basen sind bis jetzt, soweit litterarische Nachforschungen schliessen lassen, nur das β-mono- und β-dinaphtylirte m-Phenylendiamin, sowie das β-dinaphtylirte p-Phenylendiamin untersucht worden.

L. Rueff[1]) erhielt letztere Verbindung beim Erhitzen von p-Phenylendiamin mit überschüssigem β-Naphtol. Sie bildet weisse, bei 235° schmelzende und in den gewöhnlichen Solventien nur schwer lösliche Blättchen.

F. Gaess und E. Elsaesser[2]) haben das β-Mononaphtyl- resp. β-Dinaphtyl-m-Phenylendiamin aus m-Phenylendiamin und β-Naphtol (approximativ theoretische Mengen) analog dargestellt. Beide Stoffe krystallisiren in langen Nadeln und schmelzen bei 128° bezw. 192°. Die dinaphtylirte Verbindung ist durchweg viel weniger löslich als das Monosubstitutionsderivat. Nur dieses besitzt ausgesprochen basische Eigenschaften.

α-Naphtylderivate des m- und p-Phenylendiamins scheinen noch nicht bekannt zu sein. Die Kenntnissnahme solcher fand sich anlässlich einiger technischer Versuche. Sie ist allerdings fragmentarisch geblieben.

Wir erwähnen zuerst die Abkömmlinge des *m*-Phenylendiamins.

α-Naphtyl-*m*-phenylendiamin.

Behufs dessen Darstellung diente käufliches, frisch destillirtes *m*-Phenylendiamin (beste Qualität) und reines α-Naphtol. Benutzt wurde derselbe Apparat wie früher bei der Bereitung der naphylirten Benzidine.[3])

[1]) Ber. 22, 1080.
[2]) Ber. 26, 976.
[3]) Dies. Journ. [2] 60, 159.

Die beiden obigen Stoffe wurden zu gleichen Gewichtstheilen (entsprechend 4 Molekülen Base auf 3 Moleküle Naphtol) in einem Kohlendioxydstrom zuerst auf 270°—280° erhitzt. Es entwich viel Wasser und zugleich sehr merklich Ammoniak, welches als Ammoniumcarbonat im Abzugsrohr und in einer Vorlage krystallinisch anflog. Die Hauptreaction vollzieht sich in den ersten 6—7 Stunden. Hierauf wurde die Temperatur auf 290° und später auf 300° erhöht, bis sich kaum noch merklich Wasser bildete. Gesammte Operationsdauer ca. 20 Stunden.

Die ölige, anfangs hellrothe und zuletzt dunkelrothe Schmelze wurde vom meisten noch unveränderten Phenylendiamin und Naphtol durch Abdestillation bis 370° befreit. Sie erstarrte in der Kälte zu einem braunrothen, etwas harzenden, sonst harten, glasartigen Körper. Er wurde durch heisses Benzol leicht aufgenommen. Die Lösung ist mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt (Eliminirung von Naphtolresten), das Benzol abdestillirt, dann die zurückgebliebene Masse mit Wasser zusammengeschmolzen und gut gewaschen worden. Der Rückstand, d. i. hauptsächlich dinaphtylirte Verbindung enthaltendes α-Naphtyl-m-phenylendiamin, wurde mit salzsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgekocht. Letztere Base löste sich leicht auf. Doch ist ein irgendwie erheblicher Säureüberschuss sorgfältig zu vermeiden, da er ihre Löslichkeit stark herabsetzt. Die erhaltene rothe Lösung wird, behufs Trennung von eingemischter, in der Hitze geschmolzener Substanz (A), am besten durch Wattestopfen filtrirt. Sie krystallisirte beim Erkalten massenhaft in langen, feinen, röthlichbraunen Nadeln, deren Ausscheidung später auf Salzsäurezusatz sich vermehrte. Die Nadeln sind nochmals aus schwach salzsaurem Wasser umgelöst, dann getrocknet und durch anhaltende Extraction mit Benzoldampf (in dem s. Z. bei Besprechung der naphtylirten Benzidine angeführten Dampf-Kupfertrichter) weiter gereinigt worden (B).

Auf je 52 Grm. und je 101 Gr. m-Phenylendiamin und α-Naphtol wurden erhalten: 52 Grm. und 89,5 Gr. umkrystallisirtes bezw. 50 Grm. und 87,5 Gr. auch mit Benzoldampf gereinigtes Salzsäure-α-Naphtyl-m-phenylendiamin, d. s. 51,2% und 45,9% der berechneten Menge.

Die abdestillirten benzolischen Auszüge lieferten einen wenig bedeutenden Rückstand, welcher u. a. Dinaphtyl- und etwas Mononaphtyl-m-phenylendiamin enthielt. (Deren Trennung nachfolgend zu ersehen.)

Beim Auskochen des rohen Naphtyl-m-phenylendiamins mit salzsaurem Wasser war ein öliger, später erstarrter Stoff (A) ungelöst geblieben — eine Mischung von überwiegendem dinaphtylirtem m-Phenylendiamin mit α-Naphtylenoxyd und auch etwas mononaphtylirtem Diamin. Die beiden Basen wurden vom Naphtylenoxyd in benzolischer Lösung mit Chlorwasserstoff getrennt. Ihre (mit chlorwasserstoffhaltigem Benzol ausgewaschenen) Chlorhydrate verloren an Wasser die Verbindung des mononaphtylirten Körpers, welche in den typischen langen, feinen Nadeln anschoss. — Ungelöst blieb das regenerirte α-Dinaphtyl-m-phenylendiamin (Eigenschaften u. s. w. s. später). Mengenbetrag 12% resp. 8% vom Gesammtgewicht der Ausgangsstoffe.

Das mit Benzol extrahirte Salzsäure-α-Naphtylphenylendiamin (B) wurde von heissem, schwach salzsaurem Wasser sozusagen rückstandlos aufgenommen. Seine noch rothe Lösung schied mit Lauge einen öligen, später fest und hart gewordenen, braungelben Körper aus. Derselbe ist abgewaschen, getrocknet, dann in Benzol gelöst, von einigen wenigen, zurückgebliebenen Partikelchen (Oxydationsprodukt?) abfiltrirt und vom Benzol wieder befreit worden. Dies geschah schliesslich unter so lange fortgesetztem Erhitzen in einem Wasserstoffstrom und in dem bei den Vacuumdestillationen der naphtylirten Benzidine gebrauchten Apparat, bis besagtes Gas ohne zu leuchten brannte, worauf evacuirt und destillirt wurde. Das α-Naphtyl-m-phenylendiamin kochte (Druck 12 Mm.), der grossen Hauptmenge nach, von 275°—285° und bei wiederholter Destillation fast gänzlich von 275°—280° (uncorr.). Siederückstand auf 71,5 Gr. Base (bezw. durch Oxydation veränderte Substanz) zuerst 7 Grm., dann 1,3 Grm. Die destillirte Base erstarrte zu einer gelblich-röthlichen, harten, glasartigen Masse.

Ihre Analyse stimmte auf die Formel:

$$C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_4.NH_2(NH.C_{10}H_7).$$

	Berechnet:	Gefunden:[1])
C	82,05	81,95 %
H	5,98	6,05 „
N	11,97	12,86 „.

Das α-Naphtyl-m-phenylendiamin löst sich in Alkohol beim Kochen sehr leicht, in der Kälte ziemlich spärlich, in Aether unter den gleichen Umständen leicht und ziemlich leicht. Durch heisses Benzol wird es sehr leicht, durch kaltes leicht aufgenommen. In Wasser ist es, namentlich bei Siedhitze, etwas löslich.

Vermischt man warme benzolische Lösungen der naphtylirten Base mit Gasolin, so scheidet sich eventuell zuerst ölige (später erstarrende), dann körnig-krystallinische Substanz aus, — und weiter (beim langsamen Erkalten) entstehen weisse, krustenartig verbundene, warzige Gebilde aus kleinen, kurzen Prismen. Sie färben sich allmählich röthlich und zuletzt violettstichig grau (Lufteinflüsse). — Relativ stark verdünnte gasolinbenzolische Lösungen lieferten einzelne grosse Complexe aus central gestellten kurzen Prismen mit stark entwickelten Flächen der Pyramidenzone.

Das α-Naphtyl-m-phenylendiamin schmilzt[2]) bei 94,5°—95° (Destillationsverhältnisse s. früher.)

Mit Säuren bildet das naphtylirte Diamin gut charakterisirte Salze.

Chlorhydrat.

Die reine Base geht durch salzsäurehaltiges heisses Wasser leicht und farblos in Lösung. Diese gesteht beim Erkalten zu einem Gewebe aus langen, feinen, theilweise büschlig geordneten und zunächst weissen Nadeln. Beim Trocknen kommt meistens ein röthlicher bis lichtgrauer Stich auf.

Berechnet für die Verbindung $C_{16}H_{14}N_2.HCl$ 10,35 % und 13,12 % Stickstoff und Chlor, gefunden (bei 100° bis 110° getrocknetes Präparat) 10,42 % und 12,70 %.

---

[1]) Die mitgetheilten Elementaranalysen sind durchweg von Herrn Strasser ausgeführt worden. V. M.

[2]) Die Stoffprobe im Versuchsröhrchen wurde hier und (wenn sich nicht ein anderes speciell ergiebt) auch sonst immer nur wenige Grade

Das Chlorhydrat löst sich besonders in heissem Weingeist leicht. Nicht viel kochendes Wasser bewirkt eine klare Lösung, welche sich aber mit mehr Wasser trübt und bald Oeltröpfchen ausscheidet. Sie lösen sich leicht beim Schütteln mit etwas Salzsäure oder mit Benzol. Dieses hinterlässt beim Eindampfen freie Base. In kaltem reinem und in stark salzsäurehaltigem, auch heissem Wasser ist das Chlorhydrat nur wenig löslich.

Benzolische Lösungen des naphtylirten Diamins wurden durch überschüssigen Chlorwasserstoff sozusagen vollständig gefällt. (Nur spurenweiser Verdampfungsrückstand des Filtrats.) Stark überschüssiges Benzol, ohne weiteres, wirkt auf die Salzsäureverbindung in der Kälte fast gar nicht, aber beim Kochen immerhin merklich zersetzend ein. Das eingedampfte Filtrat lässt etwas freie Base zurück.

Sulfat.

Beim Vermischen einer wässrig-alkoholischen, heissen Lösung des α-Naphtyl-m-phenylendiamins mit Schwefelsäure scheiden sich rasch weisse Blättchen ab, welche mit kaltem Wasser behutsam zu waschen sind. Sie nahmen beim Trocknen leicht eine röthliche Färbung an. Doch diese ist durch Extraction mit kaltem Benzol leicht zu entfernen.

Berechnet für $(C_{10}H_{14}N_2)_2H_2SO_4$ 17,32 % Schwefelsäure, gefunden (Trocknung bei 100°) 17,09 %.

Das Sulfat löst sich in schwefelsäurehaltigem, auch kochendem Wasser nur wenig. Mit reinem kochendem Wasser und kochendem Benzol verändert es sich ungefähr gleich wie die Salzsäureverbindung.

Salpetrige Säure und Salpetersäure wirken auf das in concentrirter Schwefelsäure gelöste α-Naphtyl-m-phenylendiamin tingirend ein. (Versuchseinzelheiten wie bei den naphtylirten Benzidinen.)

---

unter ihrem schon approximativ bekannten Schmelzpunkt in das Heizbad eingesenkt. Relativ lange währendes Erhitzen hat störende Oxydation zur Folge.

Mit ersterer Säure (resp. Natriumnitrit in conc. Schwefelsäure) färbt sich die Schwefelsäurelösung zuerst blaustichig grün, dann graublau mit und später ohne Grünstich.

Salpetersäure (Salpeter) erzeugt eine gelbstichig grüne, dann graublaue (nicht immer erhalten), später dunkelgrüne und bei starkem Ueberschuss braune Färbung.

α-Dinaphtyl-m-phenylendiamin.

m-Phenylendiamin (frisch überdestillirt) wurde mit reichlich der vierfach molekularen Menge α-Naphtol in einer Kohlendioxydatmosphäre erhitzt. Gegen 230° entstand zuerst gut ersichtbar Wasser, sehr ausgiebig bei noch höherer Temperatur — 270° bis schliesslich 290°. Auch Ammoniak trat auf, doch in kleiner Menge, resp. erheblich weniger, als bei der Darstellung des mononaphtylirten Phenylendiamins.

(Soweit zu erkennen, steuert stark überschüssiges α-Naphtol der Zersetzung des m-Phenylendiamins durch das sich bildende Wasser wenigstens theilweise.) Nach 5—6 Stunden war die Wasserbildung stark zurückgegangen. Doch ist ohne Ausnahme länger erhitzt worden. Sehr geringe Wassermengen blieben ersichtbar. Sie entstehen wohl bei der Bildung von Oxyden des Naphtalins.

Die anfangs hellgelbliche, allmählich dunkler gewordene Schmelze wurde durch schliessliches Abdestilliren bis 370° vom meisten unveränderten α-Naphtol befreit. (Gut $^2/_5$ der ursprünglichen Menge gingen beinahe rein über. Sie siedeten bei erneuter Destillation fast gänzlich von 284°—286°).

Der bei 370° erhaltene dunkle, in der Kälte allmählich glasartig erstarrte Rückstand bestand überwiegend aus α-Dinaphtyl-m-phenylendiamin, zudem aus mononaphtylirter Base, auch Naphtylenoxyd und Naphtol.

I. Mit vielem kochenden Weingeist liess sich die dinaphtylirte Base in Lösung bringen. Sie schied sich aus ihr beim Erkalten krystallinisch ab und wurde durch erneutes Umlösen in kaum noch graustichigen, etwas verflachten Nadeln bis Stengeln vom Schmelzp. 100° erhalten. Doch befriedigte die Ausbeute nicht.

Nach einigen weiteren Versuchen ist wie folgt verfahren worden:

II. Der Destillationsrückstand (bei 370°) wurde in heissem Benzol (8—10faches Gewicht) aufgenommen und trockner Chlorwasserstoff überschüssig eingeleitet. Dieser bewirkte zuerst eine theilweise klumpige, aber sich bald vertheilende und feinkörnig werdende Ausscheidung. Der hellrothbraune Niederschlag (Chlorhydrate des Dinaphtyl- und Mononaphtylphenylendiamins) ist an der Saugpumpe mit stark chlorwasserstoffhaltigem Benzol erschöpfend ausgewaschen worden. Im Filtrat befinden sich hauptsächlich α-Naphtylenoxyd und α-Naphtol. Sie wurden durch Lauge getrennt. (Schmelzpunkt des umkrystallisirten α-Naphtylenoxyds 183°—183,5°.)

Der, wenn trocken, braunstichig hellrothe Chlorwasserstoffniederschlag verwandelte sich beim Erhitzen mit stark verdünnter, überschüssiger Schwefelsäure in eine Mischung von freiem α-Dinaphtyl-m-phenylendiamin[1]) mit dem Sulfat des mononaphtylirten Diamins. Sie bildete nach dem Erkalten eine dunkle, compact erstarrte Masse, und zudem hatten sich, theilweise separat, röthliche Blättchen (Sulfat der mononaphtylirten Base) ausgeschieden. Beim Erhitzen der abgewaschenen, dann oberflächlich getrockneten Reactionsmasse mit Benzol löste sich der dinaphtylirte Körper leicht auf und röthlichbraunes Sulfat[2]) blieb zurück. Das Filtrat davon ist mit verdünnter Lauge extrahirt, mit gepulvertem Aetzalkali getrocknet, wieder filtrirt und schliesslich im Kohlendioxydstrom (besser Wasserstoffstrom) erhitzt worden, bis zur Austreibung allen Benzols. Die rückständige dinaphtylirte Verbindung wurde

[1]) Die Darstellung des α-Dinaphtyl-m-phenylendiamins ist derjenigen der mononaphtylirten Base vorausgegangen. Nach den bei ihrer Untersuchung gemachten Erfahrungen wird es vortheilhafter sein, den Chlorwasserstoffniederschlag mit schwach salzsäurehaltigem Wasser wiederholt auszukochen, wobei das Chlorhydrat des α-Naphtyl-m-phenylendiamins sich lösen und freie dinaphtylirte Base zurückbleiben wird. Ein irgendwie beträchtlicher Säureüberschuss müsste, was zunächst unbeachtet blieb, vermieden werden, da er eben die Löslichkeit des Chlorhydrats stark herunterdrückt. Der rückständige dinaphtylirte Körper wäre (eventuell nach zuvoriger Behandlung mit etwas Lauge) ohne weiteres zu destilliren.

[2]) Die aus dem Sulfat durch Lauge abgeschiedene Base siedete, Druck 7 Mm. bis 8 Mm., bei circa 260°, erstarrte in der Kälte glasartig und besass alle Eigenschaften des α-Naphtyl-m-phenylendiamins.

destillirt. Sie kochte (Druck circa 6 Mm.) ganz überwiegend von 345°—355° und für die letzten Theile bis 370°. Stets hinterblieb ein weniger flüchtiger, erklecklicher Rückstand (11 %—14 %) mit unerquicklichen Eigenschaften — muthmasslich durch Oxydation alterirte Base. Das hellröthliche, glasartig erstarrte erste Destillat ging bei erneutem Erhitzen, Druck wie oben, fast constant bei 345° (uncorr.) über. Es ist jetzt angenähert reines α-Dinaphtyl-m-phenylendiamin.

Die Ausbeute daran betrug A) auf 40 Grm. m-Phenylendiamin und 215 Grm. α-Naphtol (7stündiges Erhitzen) 60 Grm., B) auf 57 Grm. und 320 Grm. obiger Stoffe (18 Stunden erhitzt) 120,5 Grm., das sind 45,0 % und 63,5 % der berechneten Menge.

C) Ein Versuch mit 30 Grm. und 240 Grm. Base bezw. Naphtol (20stündiges Erhitzen) ergab 63,5 Grm. Vacuumdestillat, das sind wiederum 63,5 % der theoretischen Ausbeute an dinaphtylirtem Phenylendiamin — bezw. nicht so viel, als nach dem grösseren Naphtolüberschuss erwartet worden war. (Zur Versuchserneuerung fand sich keine Gelegenheit mehr.)

Das glasige zweite Destillat lieferte ein gelbes, stark zusammenhaltendes (elektrisches) Pulver. Dasselbe liess sich durch wiederholtes Zerreiben und Ausziehen mit kaltem Alkohol (wobei es anfangs theilweise zusammenklumpte) partiell entfärben und hellgrau erhalten.

Bemerkenswerther Weise lösten sich kleinere Mengen des gepulverten Destillats selbst in kaltem Aether rasch und vollständig auf, schieden sich aber bald zum allergrössten Theil, fein vertheilt, wieder aus. Bei grösseren Partien trat die Ausscheidung meistens noch vor der vollständigen Lösung ein. Der zunächst fast weisse Niederschlag ist mit eiskaltem Aether und Alkohol gewaschen, dann getrocknet und hierbei von schwach graugelblicher Farbe erhalten worden.

Das auf diese oder jene Weise erlangte Präparat wurde aus heissem Benzol unter Zusatz von Alkohol umgelöst. Bei nicht zu reichlich bemessenem Alkohol, so dass eine langsame Ausscheidung stattfand, bildeten sich kleine, kurze, zu Warzen und Krusten vereinigte Prismen. Sie hatten immer noch einen Stich ins Graue bis Gelblichgraue, und waren auch durch mehrmals erneute Krystallisation nicht farblos zu erhalten. —

Bei Anwendung von Gasolin statt des Alkohols krystallisirten in zwei Fällen zuerst mehr oder weniger büschlig gestellte, nahezu farblose Nadeln bis feine Prismen, welche sich aber über Nacht (unter der Mutterlauge) einmal vollständig, das andere Mal zum grössten Theil in bräunliche, kleine, kurze Prismen verwandelten. Uebrigens schmolzen alle hier untersuchten (dauerhaften) Krystallisationen bei 137,5°—138°.

Analysen:

	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2$:	Gefunden: *a*	*b*
C	86,67	86,83	86,42 %
H	5,55	5,92	5,54 „
N	7,78	7,74	7,72 „.

Das *α*-Dinaphtyl-m-phenylendiamin (vom Schmelzp. 137,5° bis 138°) löst sich auch in heissem Alkohol nur wenig, nicht anders in kaltem Aether, in siedendem ziemlich ausgiebig, in heissem Benzol leicht. Es scheidet sich aus dem ruhig erkaltenden Benzol stark verzögert ab, rascher beim Schütteln.

Löslichkeitsbefund bei 19°: 1 Theil des dinaphtylirten Körpers in 19,3 Theilen Benzol.

Die Lösung fluorescirt blauviolett.

Das *α*-Dinaphtyl-m-phenylendiamin existirt übrigens auch in einer anderen, leichter schmelzbaren und leichter löslichen, aber weniger beständigen Modification.

Beachtenswerth schon ist die rasch stattfindende Lösung der im Vacuum überdestillirten glasartigen Metabase auch in kaltem Aether mit der bald darauf folgenden Wiederabscheidung.

Wie früher unter 1 erwähnt wurde, liefert die noch rohe Reactionsmasse aus m-Phenylendiamin und *α*-Naphtol beim wiederholten Umlösen aus heissem Alkohol nahezu farblose und bei 100° schmelzende Nadeln bis Stengel.[1]) Nach mehrmonatlicher Aufbewahrung des Präparats wurde der Schmelzpunkt bei 101,5°—102° befunden; die Schmelze erstarrte nur wenige Grade höher undurchsichtig, gerieth darauf erst bei

[1]) Die vorhin unter *a* verzeichneten Analysenwerthe beziehen sich auf solche Krystalle.

137,5°—138° wieder in Fluss und gestand beim Erkalten nun glasartig. In ein Heizbad 1. bei 115°, 2. bei 125° eingesenkte Verbindung schmolz augenblicklich, erstarrte nicht unter 2., wohl aber unter 1., um wieder bei 137,5°—138° zu schmelzen. — Durch kochenden Weingeist wurde das gelagerte Präparat zum grössten Theil rasch aufgenommen, dann aber schied sich schnell zunehmend, körnig vertheilt und nahezu weiss, die bei 137,5°—138° schmelzende Modification aus. Nicht anders verhielt sich die entsprechende, übrigens rückstandslos erhaltene Lösung in Aether. (Leider standen für wiederholte Versuche andere lange gelagerte Präparate nicht mehr zu Gebote.)

Eingeschmolzenes α-Dinaphtyl-m-phenylendiamin vom Schmelzpunkt 137,5°—138° erstarrte immer glasartig. Doch scheinen andere Eigenschaften von der Höhe und wohl auch Dauer des Erhitzens nicht unabhängig zu sein. Verschiedene erstarrte Schmelzen sinterten als Pulver zwischen 55°—70°, wurden durchscheinend, dann schmolzen sie theilweise bis ganz — immerhin nicht ausnahmslos, und erstarrten undurchsichtig noch unter 100°. Jäh auf 115° erhitzte Proben der Schmelzen geriethen sofort in Fluss, erstarrten bei steigender Temperatur aber verschieden rasch, um doch nahezu gleich von 137°—138° wieder zu schmelzen und beim Erkalten glasartig zu erstarren. — Gegen Aether verhielten sich die Proben wie die krystallisirte Verbindung vom Schmelzp. 101,5°—102°. — Noch wurden zwei verschiedene Schmelzproben aus heissem Benzol-Weingeist umgelöst. Die eine Probe lieferte direct das bei 137°—138°, die andere Probe (über freier Flamme und wohl höher erhitzt gewesener Stoff) das nach einander bei 101,5°—102° und 137,5°—138° schmelzende α-Dinaphtyl-m-phenylendiamin.

Auf die wünschenswerthe Vornahme einer Reihe von systematisch ergänzenden Versuchen konnte nicht eingetreten werden.

Die verschiedenen Modificationen des α-Dinaphtyl-m-phenylendiamins sind wohl am ehesten bei denjenigen Isomeren unterzubringen, deren Existenz nicht leicht anders, als mit der Verschiedenheit des Energieinhalts erklärt werden kann.

Benzolische Lösungen des α-Dinaphtyl-m-phenylendiamins werden durch überschüssig eingeführten Chlorwasserstoff nahezu vollständig ausgefällt. So lieferte das Filtrat einer derart behandelten Lösung von 1 Grm. der Base in 70 Ccm. Benzol einen nur schwach hauchartigen Verdampfungsrückstand.

In concentrirter Schwefelsäure gelöste Metabase färbte sich mit mehr und mehr Natriumnitrit (gleichfalls in conc. Schwefelsäure) gelblichgrünlich, dunkelgrün, später mit Blaustich und schliesslich andauernd graustichig blau.

Salpeter veranlasste unter gleichen Umständen auf einander folgend: eine schwärzlichgrüne, schwarzgrüne und zuletzt gelb- bis orangestichig dunkelbraune Färbung.

α-Naphtyl-p-phenylendiamin.

Wie bei der Darstellung der isomeren Metaverbindung, wurden auch hier gleiche Gewichtstheile α-Naphtol und organische Base resp. Paraphenylendiamin in einer Kohlendioxydatmosphäre erhitzt.

Die Mischung entwickelte bei 260°—270° reichlich Wasser. Nach ca. 6 Stunden war die Hauptreaction vorüber. Doch ist in summa 20 Stunden lang und bis auf 310° erhitzt worden. Neben Wasser hatte sich auch hier Ammoniak gebildet, indessen bedeutend weniger als bei der Darstellung des α-Naphtyl-m-phenylendiamins. Die anfangs hellgelbe und zuletzt rothbraune Schmelze wurde durch Erhitzen bis 370° vom meisten unveränderten Phenylendiamin und Naphtol befreit. (Destillat eine grauweisse, krystallinische, in verdünnter Salzsäure grösstentheils und unter Ausscheidung von Naphtol lösliche Masse.)

Das zurückgebliebene rohe α-Naphtyl-p-phenylendiamin ist ganz ähnlich wie die isomere rohe Metabase verarbeitet worden — unter Lösen in heissem Benzol, Durchschütteln mit verdünnter Lauge, Verjagung des Benzols, Extraction mit Wasser und dann wiederholtes Auskochen der ungelösten dunklen, wenig erquicklichen Masse mit salzsäurehaltigem Wasser. (Ein irgendwie erheblicher Säureüberschuss ist auch hier zu vermeiden.)

Ungefähr $^4/_5$ der Masse, nämlich das α-Naphtyl-p-phenylendiamin, lösten sich jetzt auf, während ein ziemlich fein ver-

theilter, hellgelblichgrüner, krystallinischer Stoff, hauptsächlich dinaphtylirte Base, zurückblieb. Er verstopfte auch Wattefilter leicht und wird am besten, eventuell unter Wiederholung, abcolirt. Das klar erhaltene, wenig gefärbte Colat krystallisirte in kleinen, glänzenden Blättchen. Nachträglich zugesetzte Salzsäure vervollständigte die Ausscheidung. Sie wurde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat lieferte eine kleine Menge ähnlicher Krystalle, doch dunklerer Färbung. Die bei gelinder Wärme getrocknete, lichtgraue Salzsäureverbindung wurde, behufs Wegnahme geringer Mengen fremder Substanz, ein paar Stunden lang im Rückfluss-Kupfertrichter mit Benzoldampf behandelt. Sie sah noch ziemlich gleich aus. Proben erwiesen sich als in Wasser ganz löslich.

Erhalten auf je 59, 80, 74 Grm. p-Phenylendiamin und α-Naphtol: 63, 101 und 87 Grm. α-Naphtyl-p-phenylendiaminchlorhydrat, d. s. 56,9, 67,2 und 62,6 % der theoretischen Menge. Dazu kamen 13,7, 16,3 und 18 Grm. oder 11,6, 10,4 und 12,5 % vom Gewicht der beiden Ausgangsstoffe noch rohes dinaphtylirtes p-Phenylendiamin.

Das Chlorhydrat ging durch sein 10faches Gewicht an heissem, schwach salzsaurem Wasser rückstandlos in Lösung. Diese schied mit Lauge ölige, in der Kälte krystallinisch erstarrende Base aus, welche (unter Aufnahme in Benzol u. s. w.) ebenso verarbeitet wurde, wie c. p. das isomere α-Naphtyl-m-phenylendiamin. Immerhin mag erwähnt sein, dass insbesondere die Parabase vor ihrer Vacuumdestillation nicht im Kohlendioxyd- sondern im Wasserstoffstrom erhitzt werden soll (zur Verjagung der letzten Benzolreste), da sie andernfalls bei der Destillation selbst sehr anhaltend und lästig schäumt.

Die Base siedete (Druck 12 Mm.) ganz überwiegend von 275°—280° und für eine kleine Menge bis über 290° (unverflüchtigt 4 %—5 % muthmaasslich eines Oxydationsprodukts) [1]), dann bei erneuter Destillation, unter gleichem Druck, so gut wie complet von 275°—280° (uncorr.).

---

[1]) Bei der Darstellung so auch noch bei der Destillation des α-Naphtyl-p-phenylendiamins (resp. im Siederückstand) machte sich ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar. Derselbe wiederholte sich bei der Anwendung von p-Phenylendiamin aus anderer Bezugsquelle und selbst mit angeblich reiner Base. (Nachträglich fand sich

Das hellgelbliche bis röthliche, zunächst ölige Destillat erstarrte nur langsam zu einer durchsichtigen, glasähnlichen Masse von doch etwas harzigem Anfühlen, welche später theilweise in kleine weisse Krystallsterne überging. Sie wurde in warmem Benzol gelöst und mit Gasolin behutsam versetzt. Dieses schied zuerst ölige (später erstarrende) Theile aus, worauf der Ansatz weisser, scheinbar körniger Gebilde begann. In diesem Zeitpunkt wurde die Lösung abgegossen oder eventuell durch Watte filtrirt. Sie krystallisirte reichlich in warzenartigen Gruppen aus feinen glänzenden Blättchen. Letztere sind durch erneutes Umlösen aus Benzol-Gasolin (in der mitgetheilten Weise) besser ausgebildet in Büscheln erhalten worden. Noch mehr fortgesetzte Krystallisation beseitigte die Tendenz zu centraler Stellung und lieferte farblose grössere Blättchen bis eigentliche Blätter.

Die zuerst abgeschiedene, sowie in den Mutterlaugen gebliebene Base liess sich übereinstimmend nach dem Gasolin-Benzolverfahren unschwer rein erhalten. Abfälle sind nur wenige.

Der Schmelzpunkt der reinen Base wurde zu 80,5°—81°, d. i. unerwartet niedrig, aber immer gleich befunden. Nur wenig überhitzte Schmelze erstarrte krystallinisch und schmolz wieder gleich.

Stickstoffgehalt, berechnet für α-Naphtyl-p-phenylendiamin, $C_{16}H_{14}N_2$: 11,97 %, gefunden 12,17 % und 12,05 %.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab 6,21 % und 6,09 % Wasserstoff, statt berechneter 5,98 %, aber nicht genug Kohlenstoff. Dieser ist hier hochgradig schwer verbrennlich. [1])

---

aber doch ein Präparat, welches besagte störende Erscheinung nicht lieferte.) — Die Prüfung von sorgfältig umkrystallisirtem α-Naphtyl-p-phenylendiamin (s. nachfolgend) auf Schwefel ergab übrigens kaum Spuren davon.

[1]) Bemerkenswerther Weise gilt eine solche Schwerverbrennlichkeit nicht für das α_2-, das αβ-Dinaphtyl-p-phenylendiamin (s. diese später) und das monacetylirte α-Naphtyl-p-phenylendiamin:

$$C_6H_4(NH.C_{10}H_7)(NH.C_2H_3O) = C_{18}H_{16}N_2O.$$

Dieses entsteht leicht beim mehrstündigen Rückflusssieden der Base mit dem 3—4fachen Gewicht Eisessig (am besten in einer Kohlendioxydatmosphäre). Die flüssige Reactionsmasse wurde in überschüssiges Wasser gegossen, damit erwärmt und zerrührt, wobei die zunächst ölige Aus-

Das α-Naphtyl-p-phenylendiamin löst sich reichlich in kaltem, sehr leicht in heissem Benzol, leicht und sehr leicht in kaltem resp. kochendem Weingeist oder Aether. In Wasser ist es, namentlich bei Siedehitze, nicht ganz unlöslich. Die Lösung färbte sich an der Luft rothviolett und schied allmählich (rascher beim Eindampfen) einzelne dunkle Flocken ab.

Säuren gegenüber verhält sich das α-Naphtyl-p-phenylendiamin conform der isomeren Metabase.

Chlorhydrat.

Die schwach salzsaure heisse Lösung der p-Base krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättchen, welche beim Trocknen leicht einen gelblichgraulichen Stich annehmen, übrigens durch Benzol unschwer entfärbt werden.

Chlorgehalt des bei 100° getrockneten Salzes:

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2.HCl$:	Gefunden:	
13,12	13,50	13,23 %.

Das Chlorhydrat löst sich bei Siedehitze leicht in reinem, nur wenig in stark salzsäurehaltigem Wasser, in der Kälte auch wenig in reinem Wasser. — Heisses überschüssiges Wasser wirkt auf das Chlorhydrat ebenso zersetzend ein, wie auf das isomere Salz der Metabase (s. dieses).

Sulfat.

Verdünnte Schwefelsäure fällt aus warmen alkoholischen Lösungen des α-Naphtyl-p-phenylendiamins weisse Flocken.

---

scheidung in feinen Perlen erstarrte. Sie ist successiv gut ausgewaschen, getrocknet, gepulvert, dann durch Extraction mit Benzol (dessen Lösungsvermögen gering ist) von Farbstoffspuren befreit und nahezu weiss erhalten worden. Kalter Alkohol wirkte auf den Körper spärlich, heisser reichlich lösend ein. Seine heisse alkoholische Lösung krystallisirte (langsam verlaufende Ausscheidung) in grösstentheils sternförmig gruppirten, feinen, ganz weissen, aber nach dem Trocknen leicht graustichigen Nadeln, welche, wie direct, so nach wiederholter Krystallisation bei 162,5° schmolzen.

Ihre Analyse stimmte auf monacetylirtes Naphtylphenylendiamin, $C_{18}H_{16}N_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,26	78,13 %
H	5,80	6,09 „
N	10,14	10,20 „.

Sie lösten sich auch in kochendem schwefelsäurehaltigem Wasser nur spärlich. Ganz kleine Mengen liessen sich aus solchem Wasser in farblosen Blättchen (ausnahmsweise entstanden Nadeln) ankrystallisiren, sonst aber resultirte ein wenig erquickliches violettes Präparat. Am besten wird der Schwefelsäureniederschlag successiv abgesaugt, behutsam ausgewaschen, getrocknet, dann mit kaltem Benzol extrahirt, um Spuren violetten Farbstoffs zu entfernen.

Schwefelsäuregehalt des bei 100°—110° getrockneten Präparats.

Berechnet für $(C_{16}H_{14}N_2)_2H_2SO_4$:	Gefunden:
17,32	17,48 %.

Mit überschüssigem kochenden Wasser zersetzt sich das Sulfat analog der Salzsäureverbindung.

Noch sei einiger farbiger Reactionen der Parabase gedacht.

Nicht sehr verdünnte saure Lösungen ihres Chlorhydrats werden durch Eisenchlorid sofort in dunklen Flocken gefällt, stärker verdünnte Lösungen färben sich zuvor intensiv blauviolett, wogegen das Blauviolett bei sehr grosser Verdünnung bald in ein schönes Rothviolett übergeht, das Tage lang halten kann.

Durch salpetrige Säure und ebenso durch Salpetersäure (resp. Natriumnitrit und Kaliumnitrat) wird das in conc. Schwefelsäure gelöste α-Naphtyl-p-phenylendiamin gelblichgrün, dunkelgrün, dann graublau gefärbt. Letztere Färbung erhält sich bei überschüssiger salpetriger Säure, geht aber mit mehr Salpetersäure durch Violettblau und Rothviolett in ein beständiges Rothbraun über.

α-Dinaphtyl-p-phenylendiamin.

Paraphenylendiamin (frisch destillirt) wurde mit der reichlich doppelt molekularen Menge α-Naphtol im Kohlendioxydstrom erhitzt. Gegen 220° bildete sich zuerst ersichtlich Wasser, sehr lebhaft bei 250°—260°. Nebenbei entstand etwas Ammoniak. Die Hauptreaction erheischte wiederum 5 bis 6 Stunden. Schliesslich ist anhaltend einmal (A) auf 290°, ein anderes Mal (B) auf 305° erhitzt worden. Totale Versuchsdauer 16 Stunden.

Die anfangs lichtgelbliche, schliesslich rothbraune, aber noch nahezu durchsichtige Schmelze erstarrte zu einer grünstichig-grauen, blätterigen, noch halbzähen Masse. Sie liess sich mit Weingeist unschwer zerreiben und durch wiederholtes Auskochen damit von unverändertem Naphtol, ursprünglicher Base, sowie entstandenem α-Naphtyl-p-phenylendiamin und α-Naphtylenoxyd befreien. Das α-Dinaphtyl-p-phenylendiamin wird auch von heissem Weingeist nur unerheblich gelöst, und scheidet sich zudem grösstentheils beim Erkalten wieder aus. Es bildet nahezu rein den grünlichen, blätterig-krystallinischen Extractionsrückstand. Dieser schmolz bei 203,5°—204° statt 205,5°, wie die ganz reine Verbindung.

Bei zwei anderen Versuchen C und D war das Verhältniss des m-Phenylendiamins zum α-Naphtol wie 1 Mol. zu reichlich 4 Molekülen. Verfahren und auch Verlauf der Reaction im Ganzen gleich. Doch ist (vor dem Schluss) nicht über 295° und nur 8 Stunden lang erhitzt worden. Die (ersichtliche) Wasserbildung hatte seit geraumer Zeit fast ganz aufgehört. Bei der schliesslichen Temperatursteigerung bis 365° destillirten ungefähr $^3/_8$ der ursprünglichen Naphtolmenge nahezu rein über. Der deutlich blätterig erstarrte Siederückstand wurde gepulvert und mit Weingeist zuerst direct[1]), dann mehrstündig im Dampf-Kupfertrichter ausgekocht, bis der mehrfach gewechselte, jeweilen erkalten gelassene und von etwas ausgeschiedener dinaphtylirter Base abfiltrirte Weingeist fast ohne Rückstand verdampfte. Gefundene Schmelzpunkte der extrahirten Massen 204° und 204,5°, von auskrystallisirter Verbindung 203,5°.

Erhalten auf folgende Mischungen von p-Phenylendiamin und β-Naphtol:

A) 70 Grm. und 200 Grm., B) 54 Grm. und 155 Grm.,
C) 10 „ „ 54 „ D) 35 „ „ 190 „

[1]) Die Untersuchung in einem Fall des ersten alkoholischen Auszugs ergab noch ziemlich viel zurückgebliebenes α-Naphtol (circa 7% der ganzen Menge), ferner, ausser etwas dinaphtylirter Base, nicht unerkleckliche Mengen α-Naphtyl-p-phenylendiamin und α-Dinaphtyloxyd. Letzteres und die basischen Stoffe sind in benzolischer Lösung durch Chlorwasserstoff getrennt worden.

nahezu reines α-Dinaphtyl-p-phenylendiamin (inclusive geringe Mengen vom Weingeist abgesetztes Präparat):
A) 107 Grm., B) 101 Grm., C) 26,1 Grm. und D) 94 Grm., d. s. successiv:

45,8 %, 56,1 %, 78,3 % und 80,6 %

der theoretischen Menge.

Behufs gänzlicher Reinigung wurde α-Dinaphtyl-p-phenylendiamin (Schmelzp. 204,5°) im Vacuum destillirt. Es ging, Druck 5 Mm., nahezu constant bei 355° über. Nicht anders verlief die wiederholte Destillation. Das schwach röthlich-gelbliche, ölige, rasch fest werdende, aber zunächst vollständig eingeschmolzene Destillat erstarrte zu einer ausgezeichnet blätterig- bis tafelförmig-krystallinischen, steatitartig glänzenden und sehr lockeren Masse. Sie zerfiel beim Aufschlagen des Vorlagekolbens und leichten Drücken mit einem Glasstab in Krystallaggregate bis an die einzelnen Krystalle. Ihr etwas gelbstichiges Pulver liess sich leicht mit Aether weiss waschen. Dasselbe wurde schliesslich ohne vorheriges Trocknen (um Oxydationsfärbungen zu vermeiden) aus vielem heissem Benzol umgelöst. Schmelzpunkt der reinen Verbindung constant 205,5°.

Analysen:

	Berechnet für $C_{40}H_{20}N_2$:	Gefunden:
C	86,67	86,54 %
H	5,55	5,76 „
N	7,78	7,90 „.

Das α-Dinaphtyl-p-phenylendiamin krystallisirt aus heissem Benzol in hübschen, farblosen, verflachten Nadeln bis Flittern. Sie sind, zweckmässig nach dem Waschen mit Aether, in einem Kohlendioxydstrom zu trocknen, da sonst röthliche bis rothbraune Färbungen, wenigstens zerstreut, leicht aufkommen. Das reine trockne Präparat ist weiss, besitzt einen silberähnlichen, in gewissen Richtungen perlmutterartigen Glanz und eine unverkennbare, schwach blaustichige Opalescenz.

Nicht zu concentrirte Lösungen des dinaphtylirten Körpers in heissem Anilin krystallisiren, unter Kohlendioxyd, in farblosen Blättern bis dünnen Tafeln. Bei Luftzutritt färbt sich die Anilinlösung intensiv rothbraun und scheidet später dunkle Krystalle aus.

Kaltes Anilin übrigens wirkt auf den Körper nur wenig, kochendes hochgradig lösend ein. Von Weingeist und Aether wird er auch beim Kochen nur sehr wenig, von Benzol ziemlich spürlich aufgenommen. In kaltem Benzol ist er schwer löslich.

Gefunden: 1 Theil α-Dinaphtyl-p-phenylendiamin in 319 Theilen Benzol von 19°.

Der Lösung ist eine schwach grünliche Fluorescenz zu eigen. Dagegen fluorescirte an den Wandungen eines Kolbens fein vertheilt ausgeschiedene, noch feuchte Substanz sehr lebhaft blauviolett.

Die Basicität des α-Dinaphtyl-p-phenylendiamins ist gering. Doch werden seine benzolischen Lösungen durch Chlorwasserstoff gefällt. (Siehe die Trennung vom Naphtylenoxyd in Mutterlaugen.)

In überschüssiger conc. Schwefelsäure aufgenommene Dinaphtylverbindung färbt sich mit salpetriger Säure ($NaNO_2$) successiv lichtgrün, dunkelgrün und graustichig blau.

Salpetersäure (KNO_3) wirkt, soweit ersichtlich, zunächst gleich, aber das graustichige Blau verwandelt sich mit mehr Säure in ein schwärzliches Blau und weiter definitiv in ein rothstichiges Braun.

Noch sei des α-naphtylirten und zugleich β-naphtylirten Meta- und Paraphenylendiamins kurz gedacht.

$\alpha\beta$-Dinaphtyl-m-phenylendiamin.

α-Naphtyl-m-phenylendiamin wurde mit dem vierfachen Gewicht (die circa $5^1/_2$ Mal molekulare Menge) β-Naphtol unter Luftausschluss zum Sieden erhitzt. Die Hauptwassermenge trat in den ersten 2—3 Stunden aus. Nach circa 6 Stunden ist das meiste überschüssige Naphtol (Temperatursteigerung bis 365°) abdestillirt worden. Der glasartig erstarrte Siederückstand wurde in heissem Benzol (15—20faches Gewicht) gelöst, durch Schütteln mit Lauge vom nicht verflüchtigten Naphtol befreit und dann mit Aetzkali getrocknet. Die erkaltende Solution schied reichlich zuerst direct und dann auf den Zusatz von Gasolin schwach gefärbte, feine Nädelchen

aus. Sie sind nochmals aus Gasolin-Benzol umkrystallisirt worden. — Der ziemlich dunkle Verdampfungsrückstand der verschiedenen Mutterlaugen ging bei der Destillation im Vacuum wenig gefärbt über und lieferte beim Umlösen aus Gasolin-Benzol eine ziemlich erkleckliche Menge gleicher Krystalle wie oben.

Die Ausbeute an beinahe reiner $\alpha\beta$-Verbindung betrug auf 10 Grm. und 23 Grm. α-Naphtyl-m-phenylendiamin mit 40 Grm. bezw. 92 Grm. β-Naphtol 13,5 Grm. und 31,6 Grm., das sind 87,8% und 89,4% der theoretischen Menge.

Behufs completer Reinigung wurden die beiden Präparate im Vacuum, Druck 6—7 Mm., bezw. 22 Mm., destillirt. Siedepunkt 355°—358° und circa 395° (uncorr.). Die lichtgelblichen, glasartig erstarrten, harten Destillate lieferten beim zweimaligen Umlösen aus Gasolin-Benzol völlig weisse, meistens büschelartig gestellte Nadeln vom Schmelzp. 140°.

Untersucht im Kohlendioxydstrom eingeschmolzene Verbindung:

	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2$:	Gefunden:
C	86,67	86,40%
H	5,55	5,74 „
N	7,78	7,60 „.

Das $\alpha\beta$-Dinaphtyl-m-phenylendiamin löst sich auch in siedendem Aether und Weingeist nur wenig. In siedendem Benzol ist es leicht, in kaltem ziemlich spärlich löslich.

Gefunden: 1 Theil der $\alpha\beta$-Verbindung in 34,9 Theilen Benzol von 25°.

Die Lösung zeigte eine blauviolette Fluorescenz.

Mit salpetriger Säure ($NaNO_2$) färbte sich die in concentrirter Schwefelsäure gelöste Base grün, dann intensiv graublau, mit Salpetersäure (KNO_3) gelbbräunlich, gelbstichig dunkelgrün, graublau (nicht immer erhalten) und mit überschüssiger Säure braun und schliesslich rothbraun.

$\alpha\beta$-Dinaphtyl-p-phenylendiamin.

Ingredientienverhältniss: 1 Theil p-Phenylendiamin und 4 Theile β-Naphtol. Die Mischung wurde (unter Luftaus-

schluss) zum Sieden erhitzt. Nach 2—2½ Stunden hörte die Wasserbildung fast ganz auf. Doch ist die Reactionsmasse erst nach 5stündigem Sieden bis 365° abdestillirt worden. Destillat nahezu reines β-Naphtol. Der gelblichgrünliche, strahlig-krystallinisch erstarrte Rückstand wurde als feines Pulver mit kaltem und später erschöpfend mit heissem Alkohol extrahirt. Es hinterblieb gelblichgrünlich gefärbtes, fast reines αβ-Dinaphtyl-p-phenylendiamin.

20 Grm. p-Phenylendiamin und 80 Grm. β-Naphtol lieferten einmal 28,0 Grm., ein anderes Mal 28,3 Grm. solche Verbindung, das sind 91,0% und 91,9% der berechneten Menge.

Die vereinigten Präparate sind bei circa 6,5 Mm., dann 9 Mm. Druck destillirt worden. Beobachtete Siedepunkte 360° und 370°—375° (uncorr.). Rückstand der ersten Destillation unerheblich, der zweiten sozusagen null.

Das etwas gelbstichige, ausgesprochen blätterig erstarrte Destillat wurde aus vielem heissem Benzol wiederholt umgelöst und hierbei in ganz weissen, perlmutterähnlich glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 204° erhalten.

Elementaranalyse (mit unter Luftausschluss eingeschmolzener Substanz).

	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2$:	Gefunden:
C	86,67	86,83 %
H	5,55	5,71 „
N	7,78	7,85 „.

Das αβ-Dinaphtyl-p-phenylendiamin löst sich in kaltem Anilin wenig, in heissem leicht, in Weingeist und Aether auch beim Erhitzen sehr wenig. Von kochendem Benzol wird es nur spärlich aufgenommen.

Löslichkeit bei 25°: 1 Theil des αβ-Körpers in 388 Theilen Benzol.

Die Lösung schimmerte grünlich, im fein vertheilten Zustand ausgeschiedene, noch feuchte Verbindung deutlich blauviolett.

Salpetrige Säure ($NaNO_2$) färbt die Solution des αβ-Dnaphtyl-p-phenylendiamins in concentrirter Schwefelsäure

grünlichbläulich, dann intensiv graublau bis blauviolett, Salpetersäure (KNO_3) successiv gelblichgrünlich, gelbstichig schwarzgrün, intensiv graublau bis schwärzlichblau und (stark überschüssig genommen) schliesslich rothviolett.

Noch ist constatirt worden, dass die $\alpha\beta$-Verbindung beim 6stündigen Erhitzen mit 20procent. Salzsäure auf 200° total gespalten wird. Unter Absehen vom basischen Spaltungstheil (wohl p-Phenylendiamin, sowie ihm entsprungenes Ammoniak und hydroxylirte Körper) sind die typischen Produkte der Reaction, α-Naphtol und β-Naphtol, in genau derselben Weise abgeschieden und erkannt worden, wie bei der entsprechenden Spaltung des $\alpha\beta$-Dinaphtylbenzidins.

Wissenschaftliches Laboratorium der früheren Firma: Basler Chemische Fabrik Bindschedler (gegenwärtig: Basler Chemische Fabrik).

Zur Oxydation organischer Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung;

von

Ed. Donath und Hugo Ditz.

Die Oxydation organischer Substanzen mit Permanganat, sowohl in saurer als in alkalischer Lösung, ist in einer sehr grossen Anzahl von Fällen schon durchgeführt und näher untersucht worden. Es geschieht dies bekanntlich entweder zum Zwecke der näheren Untersuchung der Constitution oder zum Zwecke der analytischen Bestimmung gewisser organischer Substanzen, bezw. deren Spaltungsprodukte.

In Folgendem wollen wir die aus den bekannt gewordenen Untersuchungen über die Oxydation organischer Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung sich ergebenden Resultate, mit Berücksichtigung von uns selbst gemachter Beobachtungen, so weit zusammenstellen, als sie für die von uns in Betracht zu ziehenden thermochemischen Verhältnisse von Belang sind, und ausserdem gleichzeitig auf einige weitere Anwendungen der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung hinweisen.

Bekanntlich hat schon Berthelot[1]) die im Allgemeinen so energisch oxydirende Wirkung des übermangansauren Kalis durch thermochemische Betrachtungen zu erklären gesucht, indem er darauf hinwies, dass die bei der Oxydation irgend eines Körpers durch Uebermangansäure freiwerdende Wärmemenge beträchtlich grösser ist als die, welche durch äquivalente Mengen freien Sauerstoffs entwickelt würde, und führt dies auf die grosse Wärmemenge zurück, welche die freie Uebermangansäure bei ihrer Zersetzung zu Sauerstoff und Manganoxyd entwickelt. Zur Erklärung der Verschiedenheiten zwischen den Wirkungen des übermangansauren Kalis in saurer und in alkalischer Flüssigkeit macht derselbe Forscher folgende Angaben: „Wird ein Körper unter Bildung derselben Produkte oxydirt, so lässt sich durch Rechnung darthun, dass die durch ein gegebenes Gewicht übermangansauren Kalis in

[1]) Ann. Chem. Suppl. VI, 187.

stark saurer Flüssigkeit entwickelte Wärmemenge grösser ist, als die in stark alkalischer Flüssigkeit entwickelte Wärmemenge. Aber diejenige Wärmemenge, welche durch die Fixirung desselben Gewichtes Sauerstoff auf die oxydirende Substanz entwickelt werde, ist wahrscheinlich in alkalischer Flüssigkeit grösser als in saurer."

Diese letzteren beiden Angaben sind nach unserer Anschauung leicht erklärlich, die erstere aus dem Grunde, dass in saurer Lösung die Reduktion des übermangansauren Kalis weitergehend ist, indem sie bis zu Manganoxydul geht, daher die auftretende Wärmemenge grösser sein muss. Dass hingegen die Wärmemenge, welche durch Fixirung desselben Gewichtes Sauerstoffs auf die oxydirende Substanz entwickelt wird, in alkalischer Flüssigkeit grösser ist als in saurer, hat wieder seine Ursache darin, dass die bei der Oxydation entstehenden oxydartigen oder sauren Produkte in Folge der Neutralisation mit dem vorhandenen Alkali abermals eine Quelle von Wärmeentwicklung sind.

In saurer, in der Regel wohl schwefelsaurer Lösung wirkt also $KMnO_4$ im Allgemeinen auf organische Substanzen schwächer ein, als in alkalischer Lösung. Die hierbei entstehenden Produkte von vorzugsweise saurer Natur werden erst bei höherer Temperatur, bezw. längerem Kochen, und bei stärkerer Concentration des Permanganats unter sehr weitgehendem Zerfall der betreffende organischen Substanz, in den meisten Fällen schliesslich bis zur Bildung der letzten Oxydationsprodukte, Kohlensäure und Wasser, oxydirt. Bezüglich dieser weitgehenden Oxydation lassen sich wohl derzeit keine näheren Regeln aufstellen zum Unterschiede von der partiellen Oxydation, bei welcher die hierbei auftretenden Gesetzmässigkeiten, wenn auch nicht mit vollständiger Sicherheit, durch eine Reihe von Forschern, wie G. Wagner[1]), Kondakow[2]), Saytzeff[3]), Zeidler[4]), Popoff[5]) etc. festgestellt worden sind.

---

[1]) Ber. **21**, 1230, 3343—3360; **24**, 3488; **27**, 1636.
[2]) Dies. Journ. [2] **59**, 287.
[3]) Das. [2] **33**, 300.
[4]) Ann. Chem. **197**, 246.
[5]) Ann. Chem. **161**, 285.

Anders jedoch gestalten sich die Verhältnisse bei der Oxydation von organischen Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung. Schon bei grosser Verdünnung und bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt hierbei zumeist eine Reduktion des Permanganats, ohne eine weitere Spaltung des Moleküls der angewendeten organischen Substanz, wobei zumeist eine Methylgruppe oder irgend eine andere Kohlenwasserstoffkette des betreffenden Körpers zu Carboxyl oxydirt wird. Bei grösserer Concentration des Oxydationsmittels und unter Erwärmen der Lösung findet neben diesem Processe ein Zerfall des Moleküls in einfachere Bestandtheile mit meist saurem Charakter statt. Findet die Oxydation mit alkalischem Permanganat bei stärkerer Concentration sowohl hinsichtlich des Alkalis als des Permanganats, und bei höherer Temperatur bezw. anhaltender Kochhitze statt, so wird man fast immer einen weitgehenden Abbau des organischen Moleküls, und dabei in der weitaus grössten Anzahl von Fällen die Bildung von relativ grösseren Mengen von Oxalsäure nebst anderen Substanzen constatiren können. Verfolgt man die veröffentlichten, einschlägigen Beobachtungen, so ist die Oxalsäure als häufigstes und meist auch in vorwiegender Menge vorkommendes Oxydationsprodukt unter diesen Umständen anzutreffen und geht die Oxydation in alkalischer Lösung über die Bildung der Oxalsäure in der Regel nicht hinaus.

Geht man dem Grunde dieser Erscheinung nach, so wird man denselben wohl darin zu suchen haben, dass die Oxalsäure von allen bekannten organischen Säuren bei Verbindung mit den Alkalien die grösste Wärmetönung giebt, weshalb, dem dritten thermochemischen Grundsatze Berthelot's[1]) entsprechend, das Endprodukt bei der Oxydation in alkalischer Lösung die Oxalsäure ist, zum Unterschiede von der Oxydation in schwefelsaurer Lösung, welche bis zur Bildung von Kohlensäure und Wasser fortschreiten kann. Das Auftreten von Oxalsäure als letztes Produkt der Oxydation mit alkalischer

[1]) Die gewichtigen Gründe, welche gegen die Allgemeingültigkeit dieses Satzes sprechen, sind uns wohl bekannt, doch sagt auch Nernst in seiner Theoretischen Chemie, II. Aufl., S. 633, „dass gegen die vorsichtige Verwendung des Berthelot'schen Satzes als einer erfahrungsgemäss häufig stimmenden Regel kein Einspruch erhoben werden darf."

Permanganatlösung scheint nun allerdings von einem anderen Gesichtspunkte aus mit dem dritten thermochemischen Grundsatze im Widerspruch zu stehen. Da nämlich die Verbrennungswärme der Oxalsäure 602 Cal. beträgt, welche Wärmemenge bedeutend grösser ist als die Neutralisationswärme derselben von 285 Cal., so sollte a priori dem dritten thermochemischen Grundsatze zufolge angenommen werden, dass die Oxydation auch in alkalischer Lösung bis zur Bildung von Kohlensäure und Wasser fortschreiten müsste. Folgende Ueberlegung zeigt, dass dieser Widerspruch eben nur ein scheinbarer ist.

Die Oxalsäure, in schwefelsaurer Lösung als solche enthalten, besitzt eine Verbrennungswärme (602), die nahezu gleichkommt der Verbrennungswärme des Wasserstoffs (580), da

$$\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} = H_2 + 2CO_2$$

und die Verbrennungswärme der Kohlensäure gleich 0 ist.

(Nach Ostwald[1]) muss die Verbrennungswärme der Säuren der der entsprechenden Kohlenwasserstoffe nahe kommen, da die Carbonsäuren sich schematisch als Verbindungen der ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe mit Kohlendioxyd auffassen lassen, z. B. Essigsäure $CH_3COOH = CH_4 + CO_2$, und letzteres als völlig verbrannter Stoff die Verbrennungswärme 0 besitzt.)

Die Oxalsäure, in alkalischer Lösung als oxalsaures Alkali vorhanden, müsste hier bei der Oxydation primär nach folgendem Schema zerfallen:

$$\begin{matrix}\mathrm{COOK}\\ |\\ \mathrm{COOK}\end{matrix} = \underbrace{K_2O + CO_2}_{K_2CO_3} + CO.$$

Sekundär könnte erst dann die weitere Oxydation von CO zu CO_2 stattfinden.

Es würde also bei dem Zerfalle der Oxalsäure in alkalischer Lösung zu CO_2 und H_2O bezw. K_2O sich primär CO bilden müssen, welches naturgemäss eine geringere Verbrennungswärme haben sollte als das Ausgangsprodukt, die Oxalsäure. Da aber das Kohlenoxyd im Gegentheile eine

[1]) Ostwald, Allg. Chemie II, 1, 415.

grössere Verbrennungswärme besitzt (680 Cal.) als die Oxalsäure (602 Cal.), so wäre seine Bildung nach dem vorher angegebenen Schema mit einer nicht unbeträchtlichen Wärmeaufnahme verbunden, kann also unter normalen Verhältnissen nicht eintreten, da bekanntlich[1]) die mit einigermaassen erheblichem Wärmeverbrauch verknüpften chemischen Vorgänge entweder gar nicht oder nur unter besonderen Umständen stattfinden.[2])

Da also eine grössere Wärmeentwicklung durch weitere Oxydation der Oxalsäure in alkalischer Lösung unter normalen Umständen nicht möglich ist, ist das Endprodukt der Oxydation von organischen Substanzen, in welchen mindestens zwei benachbarte Kohlenwasserstoffketten, sei es nun CH_3, CH_2 oder CH, enthalten sind, mit alkalischer Permanganatlösung in der Regel der Hauptsache nach Oxalsäure. Der einfachste, zwei CH-Gruppen enthaltende Körper, das Acetylen, giebt nach Berthelot[3]) mit alkalischer Permanganatlösung der Hauptsache nach Oxalsäure neben geringen Mengen Ameisensäure und Kohlensäure. Die Oxalsäure betrachtet derselbe als directes Oxydationsprodukt, die Ameisensäure und Kohlensäure als durch Spaltung aus ihr entstanden, und zwar nimmt er an, dass dieselben als Umwandlungsprodukt eines Theils der Oxalsäure im Entstehungszustande aus derselben entstanden sind gemäss der Gleichung

$$C_2H_2O_4 = HCOOH + CO_2.$$

Die Quantitäten dieser sekundär entstehenden Nebenprodukte der Oxydation sind in den uns zu Gebote stehenden Quellen nicht angegeben, ebensowenig in welcher Art und Weise der Nachweis derselben erfolgte. Das angeführte Auftreten von Ameisensäure in einer alkalischen Permanganatlösung ist jedenfalls überraschend, da Ameisensäure in alkalischer Lösung von Permanganat ziemlich rasch oxydirt wird. Nach Péan de Saint-

---

[1]) Ostwald, Allg. Chemie II, 1, 106.

[2]) Unter besonderen Umständen, z. B. anhaltendem Kochen mit ganz gesättigter Kalilauge und Permanganat, haben wir thatsächlich auch bei mehreren der später angeführten organischen Substanzen das Auftreten grösserer Mengen von Kohlensäure neben Oxalsäure beobachtet.

[3]) Jahresber. d. Chem. 1867, S. 334.

Gilles[1]), welcher bekanntlich schon früher sich eingehend mit der Oxydation durch Permanganat befasst hat, erfolgt die Reaction zwischen Ameisensäure in alkalischer Lösung und Permanganat sogleich und ist bei Anwendung von gelinder Wärme vollständig. Er gründet darauf eine analytische Bestimmung der Ameisensäure, ebenso Lieben[2]), letzterer bei Gegenwart von Na_2CO_3, und hebt derselbe dabei ausdrücklich hervor, dass es gleichgültig ist, ob man die Titration bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme ausführt. Wegen dieser Eigenschaft der Ameisensäure, Permanganatlösung leicht zu reduciren, empfiehlt sich die Anwendung des ameisensauren Natriums zur Reduktion von Permanganat, wo dasselbe bei analytischen Bestimmungen als Oxydationsmittel im Ueberschusse angewendet wird. So wenden wir dasselbe schon seit längerer Zeit z. B. zur Reduktion des überschüssigen Permanganats bei der Methode der Glycerin-Bestimmung nach Benedikt und Zsigmondy[3]) an, und vermeiden dadurch die Möglichkeit der Verunreinigung des Calciumoxalats durch grössere Mengen schwefelsauren Kalkes, wie dies bei der vorgeschlagenen Anwendung von schwefliger Säure der Fall ist.

Das angeführte Verhalten der Ameisensäure in alkalischer Lösung gegen Permanganat gestattet wohl die Annahme, dass es unter gewissen Umständen möglich sein wird, die Oxydation des Acetylens zu Oxalsäure glatt durchzuführen, und dürfte diese Reaction dann vielleicht zu einer quantitativen Bestimmung des Acetylens als solchen im Acetylen-Leuchtgase und damit, in entsprechender Weise durchgeführt, zu einer exacten Werthbestimmung des Calciumcarbids benutzt werden können. Diesbezügliche Versuche sind bereits in Angriff genommen worden.

Das Auftreten der Oxalsäure als Endprodukt der Oxydation neben anderen Oxydationsprodukten bei der Einwirkung von alkalischer Permanganatlösung findet nach Untersuchungen von Berthelot auch beim Allylen und Aethylen statt. Nach

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1859, S. 583.
[2]) Monatshefte für Chemie 14, S. 746.
[3]) Chem.-Zeitg. 1887, 9. S. 975.

O. und F. Zeidler[1]) geben auch Propylen, Isobutylen, Amylen mit alkalischer Permanganatlösung viel Oxalsäure.

Die Verbindungen, die zur Gruppe des Methans gehören, können natürlich in der alkalischen Permanganatlösung keine Oxalsäure geben, weil sie nur eine Methylgruppe enthalten, weshalb bekanntlich zur Glycerin-Bestimmung nach Benedikt und Zsigmondy zur Verseifung des Fettes nicht äthylalkoholische, sondern methylalkoholische Kalilösung benutzt werden muss, da sonst durch Oxydation des Aethylalkohols Oxalsäure entstehen würde. — Trägt man in alkoholische Kalilauge gepulvertes Kaliumpermanganat ein, so wird sofort eine sehr lebhafte Erhitzung eintreten und ist das gebildete Oxalat nachweisbar. Nach E. Th. Chapman und M. H. Smith[2]) erfolgt die Bildung der Oxalsäure bei der Oxydation des Aethylalkohols mit alkalischer Permanganatlösung in der Kälte die verschiedener anderer Säuren in der Wärme. — Bekanntlich beruht die Bestimmung des Glycerins in den Glyceridfetten nach der Methode von Benedikt und Zsigmondy auf der unter bestimmten Bedingungen eintretenden, glatten Spaltung des Glycerins nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 3O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Nach v. Cochenhausen[3]) wird das Aceton bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung bei Anwendung der genügenden Menge des Oxydationsmittels hauptsächlich nach der Gleichung

$$3CH_3.CO.CH_3 + 21O = 3\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}.2H_2O + 3CO_2$$

zu Oxalsäure oxydirt, weshalb die oben erwähnte Methode der Bestimmung des Glycerins im Lanolin unbrauchbar wird, da bei dessen Herstellung Aceton angewendet wird. Da nach den angegebenen Versuchsdaten die procentuelle Menge der gebildeten Oxalsäure mit der Menge des angewendeten Oxy-

[1]) Ann. Chem. 197, 246.
[2]) Jahresber. d. Chem. 1867, S. 337.
[3]) Dies. Journ. [2] 58, 451.

dationsmittels wächst und schon bei dem Vorhandensein von 20 Atomen O auf 1 Mol. Aceton, also einer der Reactionsgleichung nach noch ungenügenden Menge von Permanganat, 85,39 % der theoretischen Menge Oxalsäure gebildet werden, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Reaction bei Anwendung noch grösserer Mengen Permanganat in der Weise verläuft, dass sie zur quantitativen Bestimmung des Acetons z. B. im Methylalkohol benutzt werden könnte, welche Bestimmung für die Verwendung des letzteren in der Farbenfabrikation, speciell zur Darstellung des Dimethylanilins von Wichtigkeit ist, weil ein Acetongehalt bei der Methylirung aromatischer Basen schädlich wirkt. (Siehe R. Meyer's Jahrb. d. Chem. 1897, S. 395.)

Die fetten Säuren dürften in der Mehrzahl der Fälle nach den bisherigen Beobachtungen bei der weitgehenden Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Oxalsäure geben. Nach Berthelot[1]) bildet sich bei Gegenwart von freiem Alkali bei der Einwirkung von Permanganat auf neutrale essigsaure Salze langsam Oxalsäure. Die Uebermangansäure wird hierbei nach F. Lossen[2]) nicht blos zu MnO_2, sondern zum Theil sogar zu Manganoxyd reducirt, wenn man die eingedampfte, trockne Mischung bis zu einer Temperatur erwärmt, bei welcher das oxalsaure Kali noch nicht zersetzt wird. Nach demselben ist, wenn der Process so geleitet ist, dass kein MnO, sondern nur MnO_2 entsteht, was durch nicht allzu hohe Steigerung der Temperatur erreicht werden kann, der chemische Vorgang durch die Gleichung ausdrückbar:

$$Mn_2K_2O_8 + C_2H_3NaO_2 = 2MnO_2 + C_2K_2O_4 + NaHO.H_2O.$$

Aus Buttersäure entsteht nach Berthelot in alkalischer Lösung in der Siedehitze bei der Oxydation mit Permanganat Oxalsäure neben anderen Säuren. Oxalsäure wird nach demselben Forscher in stark alkalischer Lösung bei 100° ungemein langsam zu CO_2 und H_2O oxydirt, während nach den Untersuchungen von Benedikt und Zsigmondy[3]) die Oxalsäure in Gegenwart von viel KOH selbst bei Siedehitze durch Per-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1867, S. 334.
[2]) Ann. Chem. 148, 174.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 25, 588.

manganat nicht verändert wird. Bernsteinsäure bildet bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung nach Berthelot Oxalsäure. Nach Chapman und Smith[1]) entsteht aus Milchsäure bei der Oxydation mit reinem übermangansaurem Kali Aldehyd, Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure, in alkalischer Lösung wird aber weder Aldehyd noch Essigsäure gebildet. Nach den Untersuchungen von Ulzer und Seidel[2]) verläuft der hierbei stattfindende chemische Vorgang nach der Gleichung:

$$C_3H_6O_3 + 5O = CO_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O,$$

und benutzen die beiden letztgenannten Forscher diese quantitative Bildung der Oxalsäure zur Bestimmung der Milchsäure.

Nach unseren Beobachtungen giebt Weinsäure bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung auch grössere Mengen Oxalsäure, ebenso Milchzucker, Traubenzucker, Rohrzucker und andere ähnliche Substanzen, so dass die Anschauung als berechtigt erscheint, dass Körper der aliphatischen Reihe mit mindestens zwei unmittelbar benachbarten Kohlenstoffketten in der Regel bei energischerer Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung nebst Anderem immer Oxalsäure liefern. Abweichend davon ist das Verhalten der aromatischen Substanzen. Nach L. M. Norton[3]) bewirkt sechsstündiges Kochen des Benzols mit alkalischer Permanganatlösung ebensowenig Oxydation als eine neutrale Lösung während zweiwöchentlicher Berührung in der Kälte. Eine stark saure Lösung greift nach demselben das Benzol in der Kälte allmählich an, doch entstehen keine festen oder flüssigen Oxydationsprodukte. Nach Berthelot[4]) bildet Benzol, in saurer Lösung mit Permanganat behandelt, Oxalsäure und eine flüchtige Fettsäure, die wahrscheinlich Propionsäure ist. Cloëz und Guignet[5]) geben wieder an, dass Benzol leicht zu CO_2 oxydirt wird durch neutrale Permanganatlösung.

Das uns zur Verfügung stehende, als thiophenfrei bezeichnete Benzol, welches das spec. Gew. 0,882075 bei 17,5°

---

[1]) A. a. O.
[2]) Monatsh. f. Chem. 18, 138.
[3]) Ber. 18, II. R. 620.
[4]) Jahrb. d. Chem. 1867, S. 336.
[5]) Jahrb. d. Chem. 1858, S. 590.

besass, zeigte bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit eine sehr schwache Einwirkung gegen verdünnte, alkalische Permanganatlösung. Die Prüfung desselben mit der Indopheninreaction ergab jedoch, dass es nicht völlig thiophenfrei war. Toluol purissimum wird ebenfalls nur äusserst schwierig von alkalischer Permanganatlösung angegriffen, während die Dimethylbenzole rasch in der Kälte alkalische Permanganatlösung entfärben, insbesondere auffallend rasch das o-Xylol. Nach Cloëz und Guignet wird Schwefelkohlenstoff beim Kochen mit alkalischer Permanganatlösung vollkommen oxydirt, ebenso der Schwefel in alkalischen Schwefelmetallen und mehreren organischen Verbindungen. R. L. Wagner[1]) benutzt dies zur Bestimmung des Schwefels in leicht flüchtigen Verbindungen, wie Schwefelkohlenstoff und Thiophen im geschlossenen Rohr, ähnlich verfahren Dircks[2]), ferner A. Schlicht[3]) zur Bestimmung des Schwefels im Senföl. Durch tagelange Einwirkung von verdünnter, alkalischer Permanganatlösung gelang es W. Lenz[4]), den Schwefel im Methylenblau mit Genauigkeit zu bestimmen.

Nach unserer Anschauung wird es auch möglich sein, den Schwefel im Erdöl, dessen Bestimmung nach der Methode von Carius mit Schwierigkeiten verbunden ist, durch Erhitzen desselben mit alkalischer Permanganatlösung im geschlossenen Rohre zu bestimmen. — Schwefelkohlenstoff und Thiophen werden nach von uns angestellten Versuchen durch 2 procent. alkalische Permanganatlösung schon in der Kälte angegriffen. Die Reaction tritt erst nach einiger Zeit ein und schreitet dann rascher fort. Durch 4 Tage langes Schütteln von mit 5% Schwefelkohlenstoff versetztem Benzol mit alkalischer Permanganatlösung gelang es, den Schwefelkohlenstoffgehalt, wie quantitative Titrirbestimmungen zeigten, fast auf die Hälfte herabzusetzen. — Der Eintritt der Reaction, wie diese selbst, werden bedeutend beschleunigt durch Zusatz ganz geringer Mengen gewisser energischer Reduktionsmittel, welche

[1]) Chem.-Zeitg. 1890, S. 269.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 461.
[3]) Ebenda, 30, 661.
[4]) Ebenda, 34, 39.

alkalische Permanganatlösung unter Entwicklung einer grossen Wärmemenge reduciren, und es gelang uns, auf diese Weise den Schwefelkohlenstoffgehalt in einem Benzol, welches 5 % davon enthielt, schon im Verlaufe von einer Stunde auf ein Fünftel herabzusetzen. — Zweifellos ist es also, dass sowohl Schwefelkohlenstoff als Thiophen, als schliesslich auch die Dimethylbenzole viel energischer auf alkalische Permanganatlösung einwirken als Benzol selbst, und es liegt daher der Gedanke nahe, durch wiederholtes Waschen mit alkalischer Permanganatlösung das Rohbenzol von den Schwefelverbindungen, sowie auch von den event. noch vorhandenen Bimethylbenzolen zu reinigen.

Die näheren Bedingungen, die einzuhalten sind, um diese Reaction mit möglichster Beschleunigung und vollständig durchzuführen, haben wir theilweise bereits festgestellt und werden die diesbezüglichen Versuche fortgesetzt.

Brünn, Technische Hochschule, November 1899.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XXXVI. Ueber das Verhalten des Indigotins in der Kalischmelze;

von

W. Hentschel.

Das Verhalten von Indigblau gegen schmelzendes Kali ist zuerst von Unverdorben, später von Liebig und Fritsche untersucht worden.

Trotz dieser und der späteren Angaben kann man sich doch kein befriedigendes Bild über den Verlauf des offenbar ziemlich complicirten Processes machen.

Hier eine Zusammenstellung der Litteraturangaben:

1. Indigo giebt beim Kochen mit Kali vom spec. Gew. 1,45 Isatinsäure und Indoxyl.[1])

Indigblau giebt beim Schmelzen mit Kali:

2. Indigweiss — nach älteren Lehrbüchern[2]),
3. Indoxyl, nach Heumann und Bachofen[3]),
4. Chrysanilsäure und Indoxyl nach Fritsche und Liebig[4]), wenn bei Gegenwart von Wasser auf etwa 150° erhitzt wird,
5. Anthranilsäure nach denselben Verfassern bei höherer Temperatur,
6. Salicylsäure bei 300° — nach Cahours[5]),
7. Anilin, wenn mit Kali destillirt wird — nach Unverdorben und Fritsche.

Die Angabe 2 ist durch eine überzeugende Studie von Heumann und Bachofen widerlegt. Was man früher als Indigweiss ansah, ist in der That Indoxyl. Merkwürdig ist

[1]) S. Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., 2, S. 1619.
[2]) S. auch Gerhardt, Rev. scient. 10, 371.
[3]) Ber. 26, 225.
[4]) Ann. Chem. 39, S. 76 u. flg.
[5]) Ann. Chim. [3] 13, 113.

aber, dass den Verfassern die gleichzeitig stattfindende Bildung eines rothen, farbstoffartigen Körpers entgangen ist, den man auf den ersten Blick mit Isatin verwechseln könnte, den schon Liebig gekannt hat, und auf dessen Studium Fritsche eine grosse Sorgfalt verwendete.

Da Fritsche's Angaben durch Analysen belegt sind, ist es wohl nur ein Versehen, dass die interessante Substanz, die ihren Namen von der färbenden Eigenschaft ihrer Salze bekommen hat — nicht in die Zahl der charakterisirten Verbindungen aufgenommen wurde. Da man das Indoxyl als Reduktionsprodukt des Indigotins ansehen muss, so darf man in der gleichzeitig entstehenden Chrysanilsäure ein correspondirendes Oxydationsprodukt vermuthen, wenn man den Process als einen hydrolytischen auffasst. Dafür sprechen neben dem isatinähnlichen Aussehen derselben die Fritsche'schen Analysen, sowie der Umstand, dass diese Säure das einzige Produkt der gemässigten Indigotin-Alkalischmelze ist, wenn diese bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, Braunstein (nach Liebig-Fritsche) oder Permanganat, vorgenommen wird. Indoxyl und Chrysanilsäure sind indessen nur Zwischenprodukte; erhitzt man das Gemisch von Indigblau mit Kali auf 300°, so bildet sich Anthranilsäure, während gleichzeitig der allmähliche Zerfall der letzteren in Kohlensäure und Anilin Platz greift.

Dem gegenüber muss man annehmen, dass die Angabe unter 6 irrig ist, wenigstens habe ich bei wiederholtem Verschmelzen und Verarbeiten des Produktes in keinem Falle Salicylsäure zu Gesicht bekommen.

Angabe 1, eine Beilstein'sche Combination, beruht auf Irrthum: Isatinsaures Alkali und Indoxylalkali condensiren sich nach Baeyer[1]) zu Indirubin, können also nicht neben einander in Lösung bestehen. Ich habe mich auch durch einen Versuch davon überzeugt, dass Indigblau beim Kochen mit 45 % Kalilauge nur sehr allmählich und erst bei weiterer Concentration der Flüssigkeit in Lösung geht. Die orangefarbene Lösung enthält, auch wenn erst ein Theil des vorhandenen Farbstoffs in Lösung gegangen ist, lediglich Indoxyl und Chrysanilsäure, von Isatin nicht eine Spur.

---

[1]) Ber. 14, 1745.

Unter Annahme der freilich nicht einwandfreien Zusammensetzung der Chrysanilsäure $C_{16}H_{12}N_2O_4$ — etwa entsprechend den Fritsche'schen Analysen, lassen sich die vorliegenden Processe wie folgt formuliren:

$$\underset{\text{Indigblau}}{2\,C_{16}H_{10}N_2O_2} + 3H_2O = \underset{\text{Indoxyl}}{2\,C_8H_7NO} + \underset{\text{Chrysanilsäure}}{C_{16}H_{12}N_2O_4}$$

$$\underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2O + O = \underset{\text{Chrysanilsäure.}}{C_{16}H_{12}N_2O_4}$$

Das letztere Schema entspricht der oxydirenden Verschmelzung.

Es bliebe nur noch die Frage offen, welche Nebenprodukte bei Weiterführung der Schmelze bis zur Bildung von Anthranilsäure oder Anilin auftreten. Böttinger[1]) giebt an, dass dieses Nebenprodukt bei Gegenwart von Braunstein Ameisensäure ist, eine Angabe, die wohl der Bestätigung bedarf. Ich fand beim Verschmelzen von Indigo mit Kali in Abwesenheit von Sauerstoffüberträgern Verhältnisse, die ich hier etwas genauer wiedergebe, um einen Einblick in die Technik der vorliegenden Untersuchung zu geben.

Es wurden 20 Grm. Indigo innig mit 100 Grm. feingepulvertem Kali gemischt und in einem Glaskolben mit Zuhülfenahme eines Metallbades erhitzt. Der Kolben war mit Vorlage und diese mit einer Gasableitungsröhre verbunden.

Bei einer Metallbadtemperatur von 150° fing die Mischung vom Rande zu schmelzen an und bildete bei 200°—300° eine ziegelrothe Masse (die Färbung rührt von chrysanilsaurem Kali her), die allmählich dunkelte. Gleichzeitig trat eine lebhafte Gasentwicklung ein, und es zeigten sich in der Vorlage Spuren basischen Oeles.

Da das Verbrennungsprodukt dieses Gases beim Schütteln mit Barytwasser keine Trübung zeigt, ist dasselbe als Wasserstoff anzusehen. Die Schmelze ist in Wasser aufgenommen und das Alkali zum grossen Theil mit Schwefelsäure abgestumpft worden, wobei Ströme von Kohlensäure entwichen. Beim Durchleiten eines Luftstromes schied die Lösung jetzt eine reichliche Menge Indigo ab. Der Farbstoffbrei gab mit Wasserdämpfen destillirt Spuren von Anilin.

[1]) Ber. 10, 269.

Die filtrirte Lösung gab beim Versetzen mit Salzsäure nur noch Spuren einer gefärbten, flockigen Fällung vom Aussehen und Verhalten der Chrysanilsäure.

Die filtrirte Lösung wurde, um auf Anwesenheit von Ameisensäure zu prüfen, destillirt, und das Destillat, welches bemerkbare Mengen von Anthranilsäure nicht enthielt, da diese von überschüssiger Salzsäure zurückgehalten wurde, auf sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung geprüft. Es zeigte keine reducirende Wirkung. Ich bemerke, dass eine gleiche Prüfung des Destillationsrückstandes wegen der ausserordentlich reducirenden Wirkung der auch als Säure spurenweise löslichen Chrysanilsäure unthunlich ist. Die ammoniakalische Lösung der letzteren giebt mit Silberlösung im Augenblick ein rothgefärbtes Silbersalz, das sich aber schon im nächsten Moment in einen Silberschlamm verwandelt.

Der Destillationsrückstand ist mit Kali genau neutralisirt und warm mit Kupfervitriol versetzt worden. Die von dem gefällten anthranilsauren Kupfer abfiltrirte, mit etwas Thierkohle aufgehellte Flüssigkeit gab nach wiederholtem Einengen nur eine Abscheidung von schwefelsaurem Kali. Der Fällung fehlten gänzlich die charakteristischen hellblauen Krystalle des glycolsauren Kupfers. Damit dürfte aber nachgewiesen sein, dass sich bei der Verschmelzung von Indigblau mit Kali weder Ameisensäure noch Glycolsäure als Nebenprodukte bilden, und da auch kein Methylalkohol wahrgenommen werden konnte, so ist der Schluss wohl berechtigt, dass sich unter den obwaltenden Umständen, ausser Indoxyl und Anthranilsäure, nur Wasserstoff und Kohlensäure aus Indigblau gebildet hatten. Der Verlauf der Verschmelzung des letzteren mit Kali stellt sich demnach jetzt folgendermaassen dar.

Indigblau löst sich in concentrirter Kalilauge nur allmählich und erst beim Erhitzen und weiteren Concentriren. Wie Liebig und Fritsche gezeigt haben, bildet sich dabei ein Reduktionsprodukt (nach Heumann und Bachofen Indoxyl) neben einem Oxydationsprodukt — der Chrysanilsäure Liebig-Fritsche's. Der Process läuft wahrscheinlich auf eine Hydrolyse hinaus. Erhitzt man die kalische Schmelze auf Temperaturen von 200°—300°, so tritt unter

Entbindung von Wasserstoff zuerst Zerfall der Chrysanilsäure ein, während das Indoxyl selbst zu einer Zeit, wo die entstandene Anthranilsäure bereits sich zu spalten beginnt, noch erhalten bleibt. Die einzigen Nebenprodukte während dieser Phase des Prozesses sind Wasserstoff und Kohlensäure.

Ich bemerke noch, dass sich das Gesagte nur auf Kali bezieht. Mit Natron wird eine viel lebhaftere Wirkung erzielt. —

Während die Kalischmelze, wie gezeigt, noch bei 300° Indoxyl bestehen lässt, wurde ein Gemisch von einem Theile Indigblau und 5 Theilen trocken gepulvertem Natron schon bei längerem Erhitzen auf 200° bis auf Spuren von Indoxyl in Anthranilsäure übergeführt.

Das entstandene Produkt bildet einen hellroth gefärbten, sandigen Kuchen. Dagegen wirkt höchst concentrirte, wässrige Natronlauge ebenso wenig lösend auf Indigo wie Kalilauge. Auch hier muss der Hauptantheil des Wassers verdampft werden, ehe die Auflösung des Farbstoffes zu Stande kommt.

Erhitzt man aber nach dem Verdampfen des Wassers auf 250° (Metallbadtemperatur), so enthält die Schmelze keine Spur von Indoxyl und Chrysanilsäure mehr. Das Produkt ist ziemlich reine Anthranilsäure.

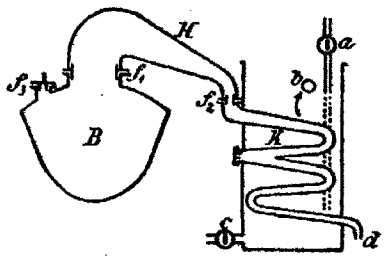
Zur Wasserdestillation;

von

W. Marek.

In chemischen und physikalischen Laboratorien werden zeitweise grössere Mengen destillirten Wassers benöthigt, welches reiner sein soll, als das üblicherweise im Grossen erzeugte Produkt, ohne dass an dasselbe solche Anforderungen gestellt werden, wie etwa in den subtilen Specialarbeiten von Kohlrausch[1]) und anderen Beobachtern.[2])

Ein solches Produkt erhält man nach meiner nunmehr beiläufig 14jährigen Erfahrung bei Befolgung des nachstehend beschriebenen Verfahrens.



1. Bei einem gewöhnlichen Destillirapparat (vgl. Fig.) mit kupferner, gut verzinnter Blase *B*, zinnernem Helm *H* und ebensolcher Kühlschlange *K*, werden die Verbindungsflanschen f_1, f_2 und das Verschlussstück f_3 der Füllöffnung auf einander passend geschliffen, und es wird beim Gebrauche des Apparates keinerlei Dichtung zwischen dieselben gebracht. Ein vorzüglicher Verschluss ist, nebenbei bemerkt, gar nicht erforderlich, weil die Dampfspannung im Apparate immer eine minimale ist. In dieser Weise vermeidet man die erste Quelle von Verunreinigungen des Destillates durch organische und unorganische Substanzen des Dichtungsmateriales.

2. Blase, Helm und Kühlschlange werden innen nie mechanisch gereinigt und mit den Händen angegriffen. Hierdurch wird gleichfalls der Einführung von Fett und anderen

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 1885, S. 162.

[2]) Vergl. z. B. W. Marek, Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures, Tome II, partie D; Tome III, partie D.

Substanzen gesteuert, während sich der Apparat immer im Laufe der Zeit mit einer feinen, der Einwirkung von Wasser und Wasserdampf widerstehenden Schicht belegt.

3. Soll destillirt werden, so wird die Blase mit Brunnenwasser und destillirtem Wasser ausgespült und mit einfach destillirtem Wasser beschickt.

Das Wasser aus dem Kühlgefässe wird bei *c* vollständig abgelassen. Nun wird gefeuert, bis der Dampf aus der Kühlschlange etwa 5 Minuten lang bei *d* abströmt. Daraufhin lässt man nach Abschluss des Hahnes *e* das Kühlwasser durch Oeffnen des Hahnes *a* ein-, und in üblicher Weise bei *b* abfliessen. Das Kühlwasser soll nahe an dem Punkte eintreten, wo die Kühlschlange das Kühlgefäss verlässt (siehe Figur); die Kühlung sei reichlich, die Temperatur des Condensates nicht über 25°.

Bei dem Durchströmen von Wasserdampf werden in Helm und Kühlschlange die organischen Keime getödtet und gleichzeitig von der inneren Fläche dieser Apparattheile die im Wasser löslichen Theile gelöst und mit allfälligen Staubablagerungen u. dgl. mechanisch weggewaschen.

4. Während das Wasser gut siedet, lässt man nun bei *f* eine kleine Quantität übermangansaures Kali[1]) ein und beginnt die eigentliche Destillation. Die organischen Substanzen werden hierbei bis zu Kohlensäure oxydirt.

5. Von dem Destillat wird ein Bruchtheil, der noch flüchtige Ammoniaksalze und Kohlensäure enthalten kann, als „Vorlauf" getrennt aufgefangen.

6. Nunmehr wird das Hauptprodukt bei sehr schwachem Feuer abdestillirt. Der Rest, welcher bei richtiger Dosirung des Hypermanganates eine eben noch erkennbare rosenrothe Färbung haben soll, ist wegzugiessen.

7. Numerische Werthe:

Blaseninhalt	36 Lit.
Vom Feuer bestrichene Oberfläche	0,44 Quadratm.
Beschickung	30 Lit.
Hypermanganat	300 Milligrm.
Vorlauf	3 Lit.
Hauptprodukt	18 Lit.,
abzutreiben in beiläufig	15 Stunden.

[1]) Am besten in Form der gesättigten wässrigen Lösung.

8. Das Destillat wird in Flaschen aus weissem, hartem böhmischen Glase, mit eingeschliffenen Stöpseln, aufgefangen. Die von der Fabrik bezogenen Stöpsel schliessen selten dicht und sind vor der Benutzung sorgfältig einzuschleifen; Flaschen und Stöpsel sind, um nachträgliche Verwechslung auszuschliessen, zu nummeriren. Ueber jeden Stöpselverschluss ist noch ein Zink- oder Glassturz zur Abhaltung des Staubes anzuordnen. Die Flaschen sind gross zu wählen (ca. 20 Liter), damit das Verhältniss der eingeschlossenen Wassermasse zur Glasoberfläche recht gross ausfällt.

Vor der Destillation wird die Flasche mit reiner concentrirter Salpetersäure ausgeschwenkt und mit Brunnenwasser ganz voll gefüllt, so dass eine etwa 1 procent. Salpetersäure entsteht, die in der Flasche einen Tag lang belassen wird. Unmittelbar vor dem Unterstellen unter die Kühlschlange wird die Säure abgegossen und mit dem „Vorlauf“ (siehe oben Abs. 5) gründlich ausgespült.

9. Das Produkt der vorbeschriebenen Operation ist eine wässrige Glaslösung[1]) von auffallender Klarheit und Durchsichtigkeit, und so geringem Gehalte an festen Bestandtheilen, dass deren Nachweisung mit gewöhnlichen Hülfsmitteln nicht möglich ist. Eine Veränderlichkeit der Dichte in den zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Destillaten ist auch mit den allerfeinsten Hülfsmitteln[2]) nicht nachweisbar. Die lebensfähigen organischen Keime sind so vollkommen ausgeschieden, dass das Wasser selbst nach vielmonatlichem Stehen auch nicht Spuren einer Aenderung der Durchsichtigkeit oder der Bildung von Beschlägen der Glaswand erkennen lässt.

Bei dieser Gelegenheit glaube ich auf die Eigenschaft des sehr reinen Wassers hinweisen zu sollen, sich leicht im überkalteten Zustande einige Zeit erhalten zu lassen. Wenn das Wasser nicht bewegt wird, kann man die Temperatur weit unter Null sinken lassen, in nur wenig überkühltem reinem Wasser lassen sich aber sogar hydrostatische Wägungen ausführen.[3])

Wien, 7. November 1899.

[1]) F. Mylius, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 9, 1889, S. 117.

[2]) Vgl. z. B. W. Marek, Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures. Tome [illegible] partie D.

[3]) Ebenda, D, S. 85.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1899.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **59** und **60**.

Autorenregister.

Baur-Breitenfeld, H. von, über p-Tolyldithiobiazolonthiol **60**, 206.

Berend, L., u. J. Herms, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Acenaphtenchinon **60**, 1.

Best, F., über o-Anisyl-, α- u. β-Naphtyldithiocarbazinsäure u. Derivate derselben **60**, 225.

Bode, G., Erwiderung auf die Abhandlung des Hrn. Marchlewski „Zur Kenntniss des Chlorophylls" **60**, 385.

Brjuchonenko, A., über den Einfluss der Elemente auf die optische Activität des Amylradikals **59**, 45; Notiz 596.

Busch, M., Untersuchungen in der Biazolreihe. Biazole aus Carbazinsäuren **60**, 25, 187; über die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylmethylthiobiazolindisulfid **60**, 216; Phenyldithiocarbazinsäure u. Benzoylchlorid 217; über Biazolin aus p-Tolyldithiocarbazinsäure u. deren Ester 219.

Claus, A., Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B. **59**, 194; 198; **60**, 72; 97.

Cohn, G., über die Salicylanilidacetsäure u. ihre Derivate **60**, 404.

Dauner, H., s. Willgerodt und H. Dauner.

Ditz, H., s. C. Donath u. H. Ditz.

Donath, C., u. H. Ditz, zur Oxydation organischer Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung **60**, 566.

Eidmann, W., über die Einwirkung von Magnesium auf stickstoffhaltige Verbindungen, insbesondere auf Cyanide **59**, 1.

Ewers, E., s. J. Troeger u. E. Ewers.

Foerster, F., u. F. Jorre, zur Kenntniss der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlorsauren Salzen **60**, 53.

Gattermann, L., eine Synthese aromatischer Thioanilide **59**, 572.
Gustavson, G., über die Nichtbildung von Propylen bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid **59**, 302.

Hentschel, W., zur Kenntniss des o-Tolylglycins **60**, 80; über das Verhalten des Indigotins in der Kalischmelze **60**, 577.
Herms, J., s. L. Berend u. J. Herms.
Heyl, G., über Oxydiphenylenketon u. o-Phenylsalicylsäure **59**, 434.
Hornung, V., s. J. Troeger u. V. Hornung.

Ipatiew, Wl., über Allenkohlenwasserstoffe **59**, 517; über die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ **59**, 542.

Jolles, A., über die Reaction des Bilirubins mit Jod u. Chloroform **59**, 308.
Jorre, F., s. F. Foerster u. F. Jorre.

Klages, A., die Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon durch Ameisensäure **60**, 544.
Klein, H., s. C. Willgerodt u. H. Klein.
Klenker, O., Studien über Antimonpentasulfid **59**, 150; 353.
Klimmer, M., über Lilienfeld's Peptonsynthese **60**, 280.
Kondakow, J., über die Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Permanganat **59**, 287; über das Verhalten des Tetramethyläthylendibromids zu alkoholischer Kalilauge **59**, 293.
Kondakow, J., u. E. Lutschinin, zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe **60**, 257.
Kunckell, F., über die chemische Zusammensetzung der Schalen von Crania, Terebratulina und Waldheimia **59**, 101.
Lottermoser, A., zur Kenntniss colloïdaler Metalle (Bi u. Cu) **59**, 489.
Lutschinin, E., s. J. Kondakow u. E. Lutschinin.

Marchlewski, L., zur Chemie des Chlorophylls **59**, 22; Gossypol, ein Bestandtheil der Baumwollsamen **60**, 84; zur Chemie des Chlorophylls **91**; zur Tautomeriefrage des Isatins **60**, 407.
Marek, W., zur Wasserdestillation **60**, 582.
Markownikoff, W., die Einwirkung von Salpeterschwefelsäuremischung u. Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe **59**, 556.
Merz, V., u. H. Strasser, über die naphtylirten Benzidine **60**, 159; über naphtylirte Phenylendiamine **60**, 545.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden **59**, 105; 249; 266; **60**, 80; 280; 577.
Michael, A., über die Ersetzung des Natriums im Natriumphenylsulfonessigester durch Alkyle **60**, 96; über einige Gesetze u. deren Anwendung in der organischen Chemie **60**, 286, 409.
Münker, H., über o-Tolyl-, α- u. β-Naphtyldithiobiazolonthiol **60**, 212.

Petrenko-Kritschenko, P., über Tetrahydropyronverbindungen **60**, 140.
Ponzio, G., über ein Ketopseudonitrol **59**, 493.
Preuss s. H. Ritthausen u. Preuss.
Pulawski, Th. von, s. R. Walther u. Th. von Pulawski.

Ritthausen, H., über die Eiweisskörper des Weizenklebers oder Glutens **59**, 474; Löslichkeit von Eiweisskörpern in Glycerin 479; über die Zusammensetzung des Vicins 480; über Divicin 482.
Ritthausen, H., u. Preuss, Zusammensetzung des Convicins aus Wicken- u. Saubohnensamen **59**, 487.

Schneider, R., über das Wismuthoxydul u. das Wismuthsulfür **60**, 524.

Seidel, J., Jodsubstitutionsprodukte einiger aromatischer Alkohole, Aldehyde u. Säuren 59, 105.
Starke, P., über Orthoazoxy-, Azo-, Hydrazoanisol u. über Dianisidin 59, 204.
Stephan, K., über eine Umwandlung von Geraniol in Terpineol vom Schmelzpunkt 35° 60, 244.
Stern, A., über die Einwirkung von Ketonen auf Phenyldithiocarbazinsäure 60, 238; über Biazolbildung bei der Phenylcarbazinsäure u. der Phenylthiocarbazinsäure 285.
Stiehl, W., über die drei Lemongrasölaldehyde 59, 497.
Stöber, F., über Titrirbüretten u. Scheidetrichter 59, 595.
Stramer, W., über Phenyldithiobiazolonthiol 60, 187.
Strasser, H., s. V. Merz u. H. Strasser.

Teclu, N., zur Kennzeichnung der Flamme 60, 396; neue Ozon-Apparate 402.
Thomsen, Jul., Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure 59, 244.
Thudichum, J. L. W., einige Reactionen des Phrenosins, des Cerebro-Galactosids aus dem menschlichen Gehirn 60, 487.
Troeger, J., über die Einwirkung von Acetessigester, sowie substituirten Acetessigestern auf p-Amidobenzoësäure bei An- u. Abwesenheit von Pyridin 60, 507.
Troeger, J., u. E. Ewers, Elektrolyse der $\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure 59, 464; über α-Dichlorpropionthioamid 60, 520.
Troeger, J., u. V. Hornung, über die Einwirkung von Einfach- u. Zweifach-Chlorschwefel auf sulfinsaure u. thiosulfonsaure Salze, sowie auf Mercaptane 60, 113.
Troeger, J., u. R. Uhde, über sulfonirte Buttersäuren 59, 320.

Uhde, R., s. J. Troeger u. R. Uhde.

Vaubel, W., über die Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen 59, 80; über die Molekulargrösse des flüssigen Wasserstoffs 59, 246; über die Molekulargrösse der Eiweisskörper 60, 55.
Vorländer, Alkyl, Alphyl u. Arryl 59, 247.

Walbaum, H., über einen wichtigen Bestandtheil des Orangenblüthenöls (Neroliöl) 59, 350.
Walden, P., über den Einfluss der Elemente auf die optische Activität des Amylalkohols 59, 470.
Walther, J., zur Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol 59, 41.
Walther, R., u. Th. von Pulawski, zur Kenntniss einiger Benzimidazole 59, 249.
Walther, R., u. St. Wlodkowski, zur Darstellung von Acidyl- u. Nitrosoderivaten aromatisch-alkylirter Harnstoffe 59, 266.
Willgerodt, C., über jodhaltige heterocyclische Kerne in organischen Verbindungen u. die Chlorübertragung der Jodidchloride 59, 198.
Willgerodt, C., u. H. Dauner, über p-Tolylpseudoazimidochinolin 60, 72.
Willgerodt, C., u. H. Klein, über p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol, sowie über Pikryl- u. o-p-Dinitrophenyl-as-m-Xylylhydrazin u. Derivate derselben 60, 97.
Willgerodt, C., u. O. Waldeyer, über Jodoso- u. Jodoverbindungen des Dijoddiphenylsulfons 59, 194.
Wlodkowski, St., s. R. Walther u. St. Wlodkowski.
Wolff, J., Einwirkung von Aminbasen auf Phenyldithiobiazolondisulfid 60, 192; über die Condensationsprodukte des Phenyldithiobiazolonhydrosulfamins mit Aldehyden u. Ketonen 197.

Young, G., über Darstellung u. Eigenschaften der Naphtylharnstoffe 60, 255.

Ziegele, E., über Thiobiazoldithiol 60, 40; über Methyldithiobiazolonthiol 51.
Zincke, Th., über Methylenchinone der Dibenzyl- u. Stilbenreihe u. zugehörige Ketochloride 59, 228.

Sachregister.

Das von Herrn Dr. R. Bahrmann (Leipzig) verfasste Sachregister ist nach dem Princip, welches zuerst M. Richter in seinen Tabellen der Kohlenstoffverbindungen angewandt hat, im Einverständniss mit der Verlagshandlung L. Voss zusammengestellt worden, nachdem in neuester Zeit die Berichte der d. chem. Ges. und die Annalen d. Chem. die gleiche Anordnung eingeführt haben.

In Bezug auf die Art, werden die empirischen Formeln (das unzutreffende Wort „Bruttoformeln" sollte nicht mehr gebraucht werden) im Formelregister (8. 593 flg.) angeordnet sind, braucht nur auf Richter's schon genanntes, weit verbreitetes Werk, sowie auf die Erläuterungen in den Berichten (Bd. 31, 3368, besonders 3378 flg.) und in den Annalen (Bd. 308, 345) verwiesen zu werden.

Acenaphtenchinon $C_{12}H_6O_2$.
Acetessigester $C_6H_{10}O_3$.
Acetondicarbonsäure $C_5H_6O_5$.
Acetylentetracarbonsäureester $C_{14}H_{22}O_8$.
Aldehyde, Jodsubstitutionsprodukte einiger aromatischer A. (J. Seidel) 59, 105; über drei Lemongrasöl-A. (W. Stiehl) 59, 497; Condensationen mit A.n s. Acetondicarbonsäure, Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin, o- u. p-Oxybenzaldehyd.
Alkohole, Jodsubstitutionsprodukte einiger aromatischer A. (J. Seidel) 59, 105.
„Alkyl" als Bezeichnung für Kohlenwasserstoffe (Vorländer) 59, 247.
Allenkohlenwasserstoffe, über A. (Wl. Ipatiew) 59, 517.
Allylmalonsäuren s. Natriummalonsäureester.
„Alphyl" als Bezeichnung für Kohlenwasserstoffe (Vorländer) 59, 247.
p-Amidobenzoësäure $C_7H_7O_2N$.
Amylalkohol $C_5H_{12}O$.
Amylketopseudonitrol $C_8H_8O_4N_2$.
Amylradical, über den Einfluss der Elemente auf die optische Activität des A.s (A. Brjuchonenko) 59, 45; Bemerkungen hierzu (P. Walden) 470; Notiz (A. Brjuchonenko) 596.
Anilin C_6H_7N.
Anisaldehyd $C_8H_8O_2$.
Anisol C_7H_8O.
Anissäure $C_8H_8O_3$.
o-Anisyldithiobiazolonthiol $C_9H_5ON_2S_3$.
Anthranilsäure, Methylester der A. aus Orangenblüthenöl (H. Walbaum) 59, 352.
Antimonpentasulfid, Studien über A. (O. Klenker) 59, 150; 353.
Apparate s. Ozon-App., Scheidetrichter, Titrirbüretten, Wasserdestillation.
„Arryl" als Bezeichnung für Kohlenwasserstoffe (Vorländer) 59, 247.
Aethoxyphenylbiazolon $C_{10}H_{10}N_2O_3$.

Baumwollsamen s. Gossypol.
Benzidine, über die naphtylirten B. (V. Merz u. H. Strasser) 60, 159.
Benzimidazol, zur Kenntniss einiger B.e (R. Walther u. Th. v. Pulawski) 59, 249; μ-Phenyl-B. 251; μ-Benzyl-B. 253; Phenylendi-B. 255; Trijod-μ-Benzyl-B. 255; Aethylen-di-B. 257; μ-m-Nitrophenyl-B. 260; μ-o-Nitrophe-

nyl-B. 261; μ-p-Nitrophenyl-B. 263.
Benzolderivate, über die Wasserlöslichkeit der B. (W. Vaubel) 59, 33.
Benzophenon $C_{13}H_{10}O$.
Berichtigungen 59, 596; 60, 96.
Biazolreihe, Untersuchungen in der B.; Biazole aus Carbazinsäuren (M. Busch). Allgemeines 60, 25; Specielles 40, 187.
Bilirubin, über die Reaction des B.s mit Jod u. Chloroform (A. Jolles) 59, 308.
Biliverdin, Darstellung u. Eigenschaften des B.s (A. Jolles) 59, 315, 317.
Buttersäure, über sulfonirte B. (J. Troeger u. R. Uhde) 59, 320; sulfonirte n-B. 321; sulfonirte i-B. 329; Spaltungsversuche der sulfonirten B. 334; Einwirkung von Brom auf die sulfonirten B. und auf deren Ester 337; Einwirkung von PCl_5 auf die sulfonirten B. 347. — S. a. $C_4H_8O_2$.

Carbazinsäure, Biazole aus C.n (M. Busch) 60, 25. — Phenyl-C. $C_7H_8ON_2$; Phenyldithio-C. $C_7H_8ON_2S$; Phenyldithio-C. $C_7H_8N_2S_2$; p-Tolyldithio-C. $C_8H_{10}N_2S_2$; o-Anisyldithio-C. $C_8H_{10}ON_2S_2$; α- u. β-Naphtyldithio-C. $C_{11}H_{10}N_2S_2$.
Carvenon, die Umwandlung von Dihydrocarvon in C. (A. Klages) 60, 544.
Carvomenthen, über C. (J. Kondakow u. C. Lutschinin) 60, 273.
Carvomenthol, über C. (J. Kondakow u. E. Lutschinin) 60, 260.
Chinolin C_9H_7N.
Chinone, über Methylen-Ch. der Dibenzyl- u. Stilbenreihe u. zugehörige Ketochloride (Th. Zincke) 59, 228; Acenaphten-Ch. $C_{12}H_6O_2$.
Chlorophyll, zur Chemie des Ch.s (S. Marchlewski) 59, 22; 60, 91; Erwiderung auf die Abhandlung des Herrn Marchlewski „Zur Kenntniss des Ch.s“ (G. Bode) 60, 385.
Chlorsaure Salze, zur Kenntniss der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlors. S. (F. Foerster u. F. Jorre) 59, 53.
Chlorzink, zur Einw. des Ch.s auf Amylalkohol (J. Walther) 59, 41.
Colloïdale Metalle, zur Kenntniss c. M. (Bi u. Cu) (A. Lottermoser) 59, 489.
Convicin, Zusammensetzung des C.s aus Wicken- u. Saubohnensamen (H. Ritthausen u. Preuss) 59, 487.
Crania, über die chem. Zusammensetzung der Schaalen von Cr (F. Kunckell) 59, 101.
Cumarin $C_9H_6O_2$.
Cyanide, über die Einw. von Magnesium auf stickstoffhaltige Verbindungen, insbesondere C. (W. Eidmann) 59, 1.

o-o-Diamidobenzophenon s. Benzophenon.
Dianisidin $C_{14}H_{16}O_2N_2$.
Dianisyl $C_{14}H_{14}O_2$.
Diäthylallylmalonsäure $C_{10}H_{16}O_4$.
Diazthin, p-Tolylpentahydro-1-2-4-D. $C_{10}H_{12}N_2S_2$; o-Anisylpentahydro-1,3,5-D. $C_{10}H_{12}ON_2S_2$; α- u. β-Naphtyl-D. $C_{13}H_{12}N_2S_2$.
Dibenzylreihe, über Methylenchinone der D. u. Stilbenreihe u. zugehörige Ketochloride (Th. Zincke) 59, 228.
Dihydrocarvon, die Umwandlung von D. in Carvenon durch Ameisensäure (A. Klages) 60, 544.
Dijoddiphenylsulfon $C_{12}H_8O_2J_2S$.
Dimethylallylmalonsäure $C_8H_{12}O_4$.
Divicin, über D. (H. Ritthausen) 59, 482.

Eiweisskörper, Löslichkeit von E.n in Glycerin (H. Ritthausen) 59, 479; über die Molekulargrösse der E. (W. Vaubel) 60, 55; S. a. Gluten, Vicin, Divicin, Convicin.

Flamme, zur Kennzeichnung der Fl. (N. Teclu) 60, 396.
Furaldim C_5H_5ON.

Gehirnsubstanzen s. Phrenosin.
Geraniol, über eine Umwandlung von G. in Terpineol vom

Schmelzp. 35° (K. Stephan) 60, 244.
Gesetze, über einige G. u. deren Anwendung in der organischen Chemie (A. Michael) 60, 286, 409; allgemeine Regeln 290.
Gluten, über die Eiweiskörper des Weizenklebers oder Gl.s (H. Ritthausen) 59, 474.
Gossypol, über G., einen Bestandtheil der Baumwollsamen (L. Marchlewski) 60, 84.

Halogenübertragung s. Jodidchloride.
Harnstoff CH_4ON_2.
Heterocyclische Kerne, über jodhaltige h. K. in organischen Verbindungen (C. Willgerodt) 59, 198.
Hypochlorite s. unterchlorigsaure Salze.

Indigotin $C_{16}H_{10}O_2N_2$.
Isatin $C_8H_5O_2N$.

Jodidchloride, über die Chlorübertragung der J. (C. Willgerodt) 59, 198.
Jodirung, über J. (J. Seidel) 59, 105; Theorie der J. S. 148.

Ketochloride, über Methylenchinone der Dibenzyl- u. Stilbenreihe u. zugehörige K. (Th. Zincke) 59, 228.
Ketone, über die Einw. von K.n auf Phenyldithiocarbazinsäure (A. Stein) 60, 233.
Ketopseudonitrol, über ein K. (G. Ponzio) 59, 493.
Kohlenwasserstoffe, die Einwirk. von Salpeterschwefelsäuremischung u. Salpetersäure auf gesättigte K. (W. Markownikoff) 59, 556; Synthese von Thioaniliden aus Senfölen u. aromatischen K.n (L. Gattermann) 59, 572.

Lemongrasöl s. Aldehyde.
Löslichkeit, über die Wasser-L. organ. Verbindungen (W. Vaubel) 59, 30.

Magnesium, über die Einwirkung von M. auf stickstoffhaltige Verbindungen, insbesondere auf Cyanide (W. Eidmann) 59, 1.
Malonsäure, Allyl-M. s. Natriummalonsäureester.
Mentholreihe, zur Frage der Isomerisation in der M. (J. Kondakow u. E. Lutschinin) 60, 257.
Mercaptane, über die Einw. von Einfach- u. Zweifach-Chlorschwefel auf M. (J. Troeger u. V. Hornung) 60, 118.
Metalle, zur Kenntniss colloïdaler M. (Bi u. Cu) (A. Lottermoser) 59, 489.
Metallcyanide, über die Einwirk. des Magnesiums auf zahlreiche M. (W. Eidmann) 59, 2.
Methanderivate, über die Wasserlöslichkeit der M. (W. Vaubel) 59, 32, 33.
p-Methoxybenzaldim C_8H_9ON.
Methyläthylallylmalonsäure $C_9H_{14}O_4$.
Methyldithiobiazolonthiol $C_3H_4N_2S_3$.
Methylenchinone s. Chinone.

peri-Naphtoylhydrazimethylen $C_{12}H_8O_2$.
α- u. β-Naphtyldithiobiazolonthiol $C_{12}H_8N_2S_3$.
Naphtylharnstoffe, über Darstellung u. Eigenschaften der N. (G. Young) 60, 255.
α- u. β-Naphtylmethylthiobiazolinthiol $C_{13}H_{12}N_2S_3$.
α- u. β-Naphtylphenyldithioisobiazolin $C_{18}H_{12}N_2S_2$.
Natriummalonsäureester, über die Einw. von N. auf Dibromide $CnH_{2n}Br_2$, Bildung von bisubstituirten Allylmalonsäuren (Wl. Ipatiew) 59, 542.
Natriumphenylsulfonessigester, über die Ersetzung des Natriums im N. durch Alkyle (A. Michael) 60, 96.
Neroliöl s. Orangenblüthenöl.
Nitride, Einwirk. von Magnesium auf anorganische N. (W. Eidmann) 59, 1.
m-Nitrobenzaldim $C_7H_6O_2N_2$.
p-Nitro-o-chlor-o-jodanilin s. Anilin C_6H_7N.

Nomenclatur s. Alkyl, Alphyl u. Arryl.

Optische Activität, über den Einfluss der Elemente auf die opt. A. des Amylradicals (A. Brjuchonenko) 59, 45; Bemerkungen hierzu (P. Walden) 470.

Orangenblüthenöl (Neroliöl), über einen wichtigen Bestandtheil des O.s (H. Walbaum) 59, 350.

Organische Chemie, über einige Gesetze u. deren Anwendung in der o. Ch. (A. Michael) 60, 386, 409; allgemeine Regeln 290.

Organische Verbindungen, über die Wasserlöslichkeit organ. V. (W. Vaubel) 59, 30; zur Oxydation org. V. mit alkalischer Permanganatlösung (E. Donath u. H. Ditz) 60, 566.

p-Oxybenzaldehyd $C_7H_6O_2$.

Oxydation, über die Gesetzmässigkeiten bei der O. ungesättigter Verbindungen mit Permanganat (J. Kondakow) 56, 287; zur O. organischer Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung (E. Donath u. H. Ditz) 60, 566.

Oxydiphenylenketon $C_{13}H_8O_2$.

Ozon-Apparate, neue O. (N. Teclu).

Peptonsynthese, über Lilienfeld's P. (M. Klimmer) 60, 280.

Permanganat, über die Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit P. (J. Kondakow) 59, 287; zur Oxydation organischer Substanzen mit alkalischer P.-Lösung (E. Donath u. H. Ditz) 60, 566.

Phenyläthylmethylthiobiazolinthiol $C_{11}H_{14}N_2S_2$.

o-Phenylendiamine, Ueberführung substituirter o-Ph. in Benzimidazole (R. Walther u. Th. v. Pulawski) 59, 249. — S. a. $C_6H_8N_2$.

Phenyldimethylthiobiazolinthiol $C_{10}H_{12}N_2S_2$.

Phenyldithiobiazolonthiol $C_9H_6N_2S_3$; Disulfid $C_{18}H_{10}N_4S_6$; Hydrosulfamin $C_9H_7N_3S_2$.

Phenylmethylthiobiazolinthiol $C_9H_{10}N_2S_2$.

o-Phenylsalicylsäure $C_{13}H_{10}O_3$.

Phrenosin, einige Reactionen des Ph.s, des Cerebro-Galactosids aus dem menschlichen Gehirn (J. L. W. Thudichum) 60, 487.

Phrenylin (W. Thudichum) 60, 491.

Piperonaldim $C_8H_7O_2N$.

Polysulfide s. Mercaptane, sulfinsaure u. thiosulfonsaure Salze.

Psychosin, Platinchloriddoppelsalz (W. Thudichum) 60, 502.

Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$.

Salicylanilidacetsäure $C_{15}H_{13}O_4N$.

Salicylsäure $C_7H_6O_3$.

Saligenin $C_7H_8O_2$.

Säuren, Jodsubstitutionsprodukte einiger aromatischer S. (J. Seidel) 59, 105.

Scheidetrichter, über Sch. (F. Stöber) 59, 595.

Senföle, Synthese aromatischer Thioanilide aus S.n u. Kohlenwasserstoffen bezw. Phenoläthern (L. Gattermann) 59, 572.

Sphingosin, über Sph. (W. Thudichum) 60, 493.

Stickstoffhaltige Verbindungen, über die Einwirkung von Magnesium auf st. V., insbesondere Cyanide (W. Eidmann) 59, 1.

Stilbenreihe, über Methylenchinone der St. u. zugehörige Ketochloride (Th. Zincke) 59, 228.

Sulfinsaure Salze, über die Einw. von Einfach- u. Zweifach-Chorschwefel auf s. S. (J. Troeger u. V. Hornung) 60, 113.

Terebratulina, über die chem. Zusammensetzung der Schalen von T. (F. Kunckell) 59, 101.

Terpineol, über eine Umwandlung von Geraniol in T. vom Schmelzpunkt 35° (K. Stephan) 60, 244.

Tetrahydropyronverbindungen, über T. (P. Petrenko-Kritschenko) 60, 140.

Tetramethyläthylendibromid $C_6H_{12}Br_2$.

Thioamid s. $C_2H_5NCl_2S$.

Thioanilide, eine Synthese aromatischer Th. (L. Gattermann) 59, 572.

Thiobiazoldithiol $C_2H_2N_2S_3$.
Thiosulfonsaure Salze, über die Einw. von Einfach- u. Zweifach-Chlorschwefel auf th. S. (J. Troeger u. V. Hornung) **60**, 113.
Titrirbüretten, über T. (F. Stöber) **59**, 595.
p- u. o-Tolyldithiobiazolonthiol $C_9H_8N_2S_3$; Disulfid $C_{18}H_{14}N_4S_6$; Hydrosulfamin $C_9H_9N_3S_2$.
o-Tolylglycin s. Glycin $C_7H_9O_2N$.
p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol $C_{13}H_{10}O_2N_4$.
p-Tolylthiobiazolinthiol $C_9H_{10}N_2S_2$.
Trimethylenbromid $C_3H_6Br_2$.

Ungesättigte Verbindungen, über die Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation u. V. mit Permanganat (J. Kondakow) **59**, 287.
Unterchlorige Säure, zur Kenntniss der Beziehungen der Salze der u. S. zu denen der Chlorsäure (F. Foerster u. E. Jorre) **59**, 53; Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der u. S. (Jul. Thomsen) **59**, 244.

Vicin, über die Zusammensetzung des V.s (H. Ritthausen) **59**, 480; über Di-V. 482; Con-V. 487.

Waldheimia, über die chem. Zusammensetzung der Schaalen von W. (F. Kunckell) **59**, 101.
Wasserdestillation, zur W. (W. Marek) **60**, 582.
Wismuthoxydul, über das W. u. das Wismuthsulfür (R. Schneider) **60**, 524.

as-m-Xylylhydrazin $C_8H_{12}N_2$.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_4ON_2 Harnstoff, zur Darstellung von Acidyl- u. Nitrosoderivaten aromatisch-alkylirter H.e (R. Walther u. St. Wlodkowski) 59, 266; H. u. Benzoylchlorid 269; Benzoylphenyl-H. 271; Acetylphenyl-H. 272; o-Tolyl-H. 273; Benzoyl-o-tolyl-H. 274; Acetyl-o-tolyl-H. 274; m- u. p-Tolyl-H. 275; Acetyl-p-tolyl-H. 275; m-Xylyl-H. 276; Benzoyl-m-xylyl-H. 276; Acetyl-m-xylyl-H. 276; β-Naphtyl-H. 277; α-Naphtyl-H. 278; β- u. α-Dinaphtyl-H. 278; m-Nitrophenyl-H. 280; aromatische Nitroso-H.e 281; Reduktionsversuche 284; Darstellung u. Eigenschaften der Naphtyl-H.e (G. Young) 60, 255.

C_2-Gruppe.

$C_2H_2N_2S_3$ Thiobiazoldithiol, über Th. (E. Ziegele) 60, 40; Disulfid 43; Sulfonsäure 45; Verhalten des Disulfids gegen Ammoniak 47; gegen Anilin 49.

$C_2H_5O_2N$ Glycin, zur Kenntniss des o-Tolyl-G.s (W. Hentschel) 60, 80.

C_3-Gruppe.

C_3H_6 Propylen, über die Nichtbildung von Pr. bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid (G. Gustavson) 59, 302.

— 3 II —

$C_3H_6Br_2$ Trimethylenbromid s. C_3H_6.

— 3 III —

$C_3H_4N_2S_3$ Methyldithiobiazolonthiol, über M. (E. Ziegele) 60, 51; Kaliumsalz 52; Ester 53; Disulfid 54.

$C_3H_6O_3N_2$ Propylnitrolsäure, Bildung aus Amylketopseudonitrol (G. Ponzio) 59, 496.

— 3 IV —

$C_3H_5NCl_2S$ α-Dichlorpropionthioamid (J. Troeger u. E. Ewers) 60, 520.

C_4-Gruppe.

$C_4H_8O_2$ n-Buttersäure, sulfonirte n-B.n (J. Troeger u. R. Uhde) 59, 321; Aethylester der Phenylsulfon-n-B. 321; Phenylsulfon-n-B. 322; Salze derselben 322; Aethylester der p-Tolyl-n-B. 323; p-Tolylsulfon-n-B. 324; Salze derselben 324; Aethylester der α-Naphtylsulfon-n-B. 325; α-Naphtylsulfon-n-B. 326; Salze ders. 329; Aethylester der β-Naphtylsulfon-n-B. 327; β-Naphtylsulfon-n-B. 328; Salze ders. 328; Spaltungsversuche der sulfonirten n-B. 334; Einw. von Brom auf die sulfonirte n-B. 337; auf deren Ester 344; Einw. von PCl_5 347.

i-Buttersäure, sulfonirte i-B.n (J. Troeger u. R. Uhde) 59,329; Aethylester der Phenylsulfon-i-B. 329; Phenyl-sulfon-i-B. 329; Salze ders. 330; Aethylester der p-Tolyl-sulfon-i-B. 330; p-Tolylsulfon-i-B. 331; Salze ders. 331; Aethylester ders. α-Naphtylsulfon-i-B. 332; α-Naphtylsulfon-i-B. 332; Salze ders. 332; Aethylester der β-Naphtylsulfon-i-B. 333; β-Naphtylsulfon-i-B. 333; Spaltungsversuche der sulfonirten i-B. 336; Einw. von Brom auf die sulfonirten i-B. 341; auf deren Ester 345; Einw. von PCl_5 349.

Elektrolyse der ααβ-Trichlor-B. (J. Troeger u. E. Ewers) 59, 464.

C_5-Gruppe.

C_5H_{11} Amylradical, über den Einfluss der Elemente auf die optische Activität des A. (A. Brjuchonenko) 59, 45; Bemerkungen hierzu (P. Walden) 470; Notiz (A. Brjuchonenko) 596.

— 5 II —

$C_5H_8O_5$ Acetondicarbonsäure, Condensation der A. mit Methylsalicylaldehyd (P. Petrenko-Kritschenko) 60, 146; mit Aethylsalicylaldehyd 148; mit Benzaldehyd 150; mit m-Nitrobenzaldehyd 152; mit p-Nitrobenzaldehyd 154; mit m-Chlorbenzaldehyd 156; Condensation des Methyläthers mit Benzaldehyd u. Methylsalicylaldehyd 157.

$C_5H_8O_2$ Acetylpropionyl, Bildung aus Amylketopseudonitrol (G. Ponzio) 59, 495.

$C_5H_{10}Br_2$ β-gem-Dimethyltrimethylendibromid, Einw. von Natriummalonsäureester auf dass. (Wl. Ipatiew) 59, 543.

Trimethyläthylenbromid, Einw. von Natriummalonsäureester (Wl. Ipatiew) 59, 553.

$C_5H_{12}O$ Amylalkohol, zur Einwirkung des Chlorzinks auf A. (J. Walther) 59, 41.

— 5 III —

C_5H_9ON Furaldim, Chlorhydrat (J. Wolff) 60, 198.

$C_5H_8O_4N_2$ Amylketopseudonitrol, Darstell. und Zersetz. (G. Ponzio) 59, 493.

$C_5H_8O_5N_2$ Acetyldinitropropan, Bildung aus Amylketopseudonitrol (G. Ponzio) 59, 495.

C_6-Gruppe.

C_6H_{10} gem. Methyläthylallen, Synthese (Wl. Ipatiew) 59, 531.

— 6 II —

C_6H_7N Anilin, p-Nitro-o-chlor-o-jod-A. (C. Willgerodt) 59, 208.

$C_6H_8N_2$ Phenylendiamin, Dibenzoyl-o-Ph. (R. Walther u. Th. von Pulawski) 59, 250; Diphenacetyl-o-Ph. 252; Di-m-nitrobenzoyl-Ph. 259; Di-o-nitrobenzoyl-Ph. 260; Mono-p-nitrobenzoyl-Ph. 262; Di-p-nitrobenzoyl-Ph. 263; über naphtylirte Ph.e (V. Merz u. H. Strasser) 60, 545; α-Naphtyl-m-Ph. 545; Salze 548; α-Dinaphtyl-m-Ph. 550; α-Naphtyl-p-Ph. 555; Salze 558; α-Dinaphtyl-p-Ph. 559; αβ-Dinaphtyl-m-Ph. 562; αβ-Dinaphtyl-p-Ph. 563.

$C_6H_{10}O_3$ Acetessigester, Einwirkung auf p-Amidobenzoësäure bei An- und Abwesenheit von Pyridin (J. Troeger) **60**, 507.

$C_6H_{12}Br_2$ Tetramethyläthylendibromid, Verhalten zu alkoholischer Kalilauge (J. Kondakow) **59**, 298.

Hexylenbromid, Bildung aus Methyläthylallen (Wl. Ipatiew) **59**, 533.

C_7-Gruppe.

C_7H_{12} gem-Diäthylallen, Darst. (Wl. Ipatiew) **59**, 527.

— 7 II —

$C_7H_6O_2$ Salicylaldehyd, Jodirung (J. Seidel) **59**, 114; Ausbleiben der Spaltung wie der Benzoïncondensation 124; Dijod S. 115; Condensationsprodukte des letzteren mit Basen 118; mit Phenylhydrazin 118; mit Hydrazin 119; mit Hydroxylamin 120; mit Anilin u. mit p-Toluidin 121.

p-Oxybenzaldehyd, Jodirung (J. Seidel) **59**, 135; Ausbleiben der Spaltung u. der Benzoïncondensation 130; Dijod-p-O. 126; Condensationsprodukte des letzteren mit Basen 127; mit Hydroxylamin 128; mit Phenylhydrazin 128; mit Anilin u. p-Toluidin 128; mit o- u. p-Nitroanilin 129.

$C_7H_6O_3$ Salicylsäure, o-Phenyl-S. Darstellung (G. Heyl) **59**, 457; Ester 459; Methyläther-o-Phenyl-S. 461; Aethyläther-o-Phenyl-S. 462.

C_7H_8O Anisol, o-Azoxy-A. (P. Starke) **59**, 206; o-Azo-A. 207; o-Hydrazo-A. 209; Umlagerung des letzteren in Dianisidin 211.

$C_7H_8O_2$ Saligenin, Jodirung (J. Seidel) **59**, 107.

$C_7H_{14}O$ gem-Dimethylallyläthyläther, Darst. (Wl. Ipatiew) **59**, 525.

$C_7H_{14}Br_2$ β-Diäthyltrimethylendibromid, Einw. von Natriummalonsäureester dass. (Wl. Ipatiew) **59**, 546.

— 7 III —

$C_7H_6O_2N_2$ m-Nitrobenzaldim, Chlorhydrat (J. Wolff) **60**, 200.

$C_7H_7O_2N$ o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure), Methylester aus Orangenblüthenöl (H. Walbaum) **59**, 352.

p-Amidobenzoësäure, Einwirkung von Acetessigester, sowie substituirten Acetessigestern auf p-A. bei An- und Abwesenheit von Pyridin (J. Troeger) **60**, 507.

$C_7H_8O_2N_2$ Phenylcarbazinsäure, Kaliumsalz (A. Stern) **60**, 236; Biazolbildung 235; Verhalten des Aethylesters gegen Phosgen 238; gegen Thiophosgen 239.

$C_7H_8N_2S_2$ Phenyl-dithio-carbazinsäure, Aethyl- und Benzylester (J. Becker) **60**, 218; Verhalten zu Benzoylchlorid (M. Busch) 217; zu Ketonen (A. Stern) **60**, 233.

— 7 IV —

$C_7H_8ON_2S$ Phenylthiocarbazinsäure, Kaliumsalz (A. Stern) 240; Disulfid 241; Ester 242; Verhalten des Methylesters gegen Phosgen 242.

C_8-Gruppe.

$C_8H_8O_2$ Anisaldehyd, Jodirung (J. Seidel) **59**, 140; Monojod-A. 142; Condensationsprodukte dess. mit Phenylhydrazin 144; mit Hydroxylamin 145; mit Anilin 146; Spaltung des Monojod-A.s 146.

$C_8H_8O_3$ Anissäure, Aethyl- und Methylester der Monojod-A. (J. Seidel) **59**, 147.

$C_8H_{12}O_4$ Dimethylallylmalonsäure, Darst. (Wl. Ipatiew) **59**, 545.

$C_8H_{12}N_2$ as-m-Xylylhydrazin, Darst. (C. Willgerodt u. H. Klein) **60**, 102; Pikryl-Verb. 103; Derivate des letzteren 103 ff.; o-p-Dinitrophenyl-as-m-X. u. Derivate dess. 109.

$C_8H_{10}O$ gem-Methyläthylallyläthyläther, Darst. (Wl. Ipatiew) **59**, 535.

Trimethylallyläthyläther, Darst. (Wl. Ipatiew) **59**, 536.

— 8 III —

$C_8H_5O_2N$ Isatin, zur Tautomeriefrage des I.s (L. Marchlewski) **60**, 407.

$C_8H_6N_2S_2$ Phenyldithiobiazolonthiol (W. Stramer) **60**, 187; Aethyläther 187; Jod- u. Bromadditionsprodukt des letzteren 188; Aethylenverbindung, Benzyl- u. Benzoylderivat 188; Reduktion 189; Einw. von Diazobenzolchlorid auf Ph. 189.

$C_8H_7O_2N$ Piperonaldim, Chlorhydrat (J. Wolff) **60**, 201.

$C_8H_7N_3S_2$ Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin, Condensationsprodukte (J. Wolff) **60**, 197; Furalsulfim 198; m-Nitrobenzalsulfim 200; p-Methoxybenzalsulfim 201; Piperonalsulfim 201; Verhalten des Ph.s zu Aceton 202; zu Methyläthylketon 204; zu Acetophenon 204.

$C_8H_6N_2S_2$ Phenylthiobiazolinthiol (W. Stramer) **60**, 189.

C_8H_9ON p-Methoxybenzaldim, Chlorhydrat (J. Wolff) **60**, 201.

$C_8H_{10}N_2S_2$ p-Tolyldithiocarbazinsäure, Kaliumsalz (M. Busch) **60**, 219; Ester 220; Biazoline 221.

— 8 IV —

$C_8H_{10}ON_2S_2$ o-Anisyldithiocarbazinsäure, Kaliumsalz (F. Best) **60**, 225

C_9-Gruppe.

$C_9H_6O_2$ Cumarin, Synthese der jodirten C.e (J. Seidel) **59**, 122; Jodirung des C. nach verschiedenen Methoden 131.

C_9H_7N Chinolin, über p-Tolylpseudoazimido-Ch. (C. Willgerodt u. H. Dauner) **60**, 72; Salze 75; Halogenalkylate u. Methylbichromat 77.

$C_9H_{14}O_4$ gem-Methyläthylallylmalonsäure, Darst. (Wl. Ipatiew) **59**, 551.

$C_9H_{18}O$ gem-Diäthylallyläthyläther, Darst. (Wl. Ipatiew) **59**, 530.

— 9 III —

$C_9H_8N_2S_2$ p-Tolyldithiobiazolonthiol (H. von Baur-Breitenfeld) **60**, 206; Disulfid 207; Sulfonsäure 208.

o-Tolyldithiobiazolonthiol (H. Münker) **60**, 212; Methyläther 213; Disulfid 213; Einw. von Anilin auf letzteres 213.

$C_9H_9N_3S_2$ p-Tolylthiobiazolonhydrosulfamin (H. von Baur-Breitenfeld) **60**, 209.

$C_9H_{10}N_2S_2$ Phenylmethylthiobiazolinthol, Einw. von Ammoniak u. Anilin auf das Disulfid (M. Busch) **60**, 216.

p-Tolylthiobiazolinthiol (M. Busch) **60**, 221; Disulfid 221; Uebergang in das Isoderivat 222; Methylderivat 223.

$C_9H_{12}O_2S$ n-Propylphenylsulfon aus Phenylsulfon-n-Buttersäure (J. Troeger u. R. Uhde) **59**, 335; i-Verbindung 336; Bromderivat 338.

— 9 IV —

$C_9H_6ON_2S_2$ o-Anisyldithiobiazolonthiol (F. Best) **60**, 215; Disulfid 216.
$C_9H_{11}ONS$ Phenylthiourethan (W. Stramer) **60**, 191.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{16}O$ Lemongrasölaldehyde, über drei verschiedene L. (W. Stiehl) **59**, 497.
$C_{10}H_{16}O_4$ Diäthylallylmalonsäure, Darst. (Wl. Ipatiew) **59**, 548.
$C_{10}H_{22}S_3$ Amyltrisulfid (J. Troeger u. V. Hornung) **60**, 138; Tetrasulfid 137.

— 10 III —

$C_{10}H_{10}N_2O_2$ Aethoxyphenylbiazolon (A. Stern) **60**, 239; geschwefelte Verbindung 240.
$C_{10}H_{12}N_2S_2$ p-Tolylpentahydro-1-2-4-Diazthin (M. Busch) **60**, 220.
Phenyldimethylthiobiazolinthiol (A. Stern) **60**, 233.
$C_{10}H_{14}O_2S$ i-Propyl-p-Tolylsulfon (J. Troeger u. R. Uhde) **59**, 336,

— 10 IV —

$C_{10}H_{12}ON_2S_2$ o-Anisylpentahydro-1,3,5-Diazthin (F. Best) **60**, 225.
o-Anisylmethylthiobiazolinthiol (F. Best) **60**, 226.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{10}N_2S_2$ α-Naphtyldithiocarbazinsäure, Kaliumsalz u. Ester (F. Best) **60**, 227; β-Verbindung 230.
$C_{11}H_{14}N_2S_2$ Phenyläthylmethylthiobiazolinthiol (A. Stern) **60**, 234.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_6O_2$ Acenaphtenchinon, über die Einwirk. von Hydrazinhydrat auf A. (L. Berend u. J. Herms) **60**, 1.
$C_{12}H_{10}N_4$ peri-Naphtylendihydrazimethylen (L. Berend u. J. Herms) **60**, 20; Einw. von m-Nitrobenzaldehyd 21.
$C_{12}H_{10}S_3$ Benzoltrisulfid (J. Troeger u. V. Hornung) **60**, 134.
$C_{12}H_{12}N_2$ Benzidin, α-Naphtyl-B. (V. Mers u. H. Strasser) **60**, 159; α-Dinaphtyl-B. 168; β-Naphtyl-B. 173; β-Dinaphtyl-B. 179; α-β-Dinaphtyl-B. 181.

— 12 III —

$C_{12}H_6ON_2$ peri-Naphtoylazomethylen (L. Berend u. J. Herms) **60**, 16.
$C_{12}H_6OBr_2$ peri-Naphtoyldibrommethylen (L. Berend u. J. Herms) **60**, 18.
$C_{12}H_8ON_2$ peri-Naphtoylhydrazimethylen, Darstellung (L. Berend u. J. Herms) **60**, 13; Condensationsprodukt mit m-Nitrobenzaldehyd 15; Einw. von Hydrazinhydrat auf letzteres 19; Verhalten des peri-N. beim Erhitzen 23.
$C_{12}H_8N_2S_2$ α-Naphtyldithiobiazolonthiol (H. Münker) **60**, 213; Benzoylester 214; Disulfid 214.
β-Naphtyldithiobiazolonthiol 214; Methylester 215; Disulfid 215; Sulfonsäure 215.
$C_{12}H_{10}O_4S_3$ Sulfobenzolsulfid, Polysulfide (J. Troeger u. V. Hornung) **60**, 113 ff.

— 12 IV —

$C_{12}H_8O_6J_2S$ Dijoddiphenylsulfon, über Jodoso- u. Jodoverbindungen des D.s (C. Willgerodt u. O. Waldeyer) **59**, 194.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_8O_2$ Oxydiphenylenketon, Darstellung u. Trennung vom gleichzeitig entstehenden Xanthon (G. Heyl) **59**, 442; Eigenschaften 447; Salze 448; Oxim 449; Hydrazon 450; Acetylverb. 450; Benzoylverb. 451; Benzylverb. 452; Methoxylverb. 453; Aethoxylverb. 453; Einw. von Phenylisocyanat 454; Ueberführung in o-Phenylsalicylsäure 456; Reduction des O.s 462.

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Darstellung des o-o-Diamido-B. (G. Heyl) **59**, 436; Acetylirung dess. 438; o-o-Nitroamido-B. 439; Diazotirung des o-o-Diamido-B. 441; Ueberführung in Oxydiphenylenketon 442; feste Diazoverbindung des o-o-Diamido-B. 444; o-o-Dijod-B. 447.

$C_{13}H_{10}O_2$ Oxyfluorenalkohol (G. Heyl) **59**, 463.

$C_{13}H_{10}O_3$ o-Phenylsalicylsäure, Darstellung (G. Heyl) **59**, 457; Ester 459; Methyläther-o-Ph. 461; Aethyläther-o-Ph. 462.

$C_{13}H_{10}N_2$ μ-Phenylbenzimidazol (Phenylenbenzamidin) (R. Walther u. Th. von Pulawski) **59**, 251.

$C_{13}H_{11}N_3$ p-Tolylpseudoazimidobenzol (C. Willgerodt u. H. Klein) **60**, 101.

$C_{13}H_{13}N_4$ p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol (C. Willgerodt u. H. Klein) **60**, 98; Salze 100.

— 13 III —

$C_{13}H_9O_2N_3$ μ-m-Nitrophenylbenzimidazol (R. Walther u. Th. von Pulawski) **59**, 260; μ-o-Nitrophenylbenzimidazol 261; μ-p-Nitrophenylbenzimidazol 263.

$C_{13}H_{10}O_2N_4$ p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol u. Derivate dess. (C. Willgerodt u. H. Klein) **60**, 97.

$C_{13}H_{12}N_2S_2$ α-Naphtyldiazthin (F. Best) **60**, 227; β-Verb. 231.

α-Naphtylmethylthiobiazolinthiol (F. Best) **60**, 229; β-Verb. 232.

$C_{13}H_{14}O_2S$ n-Propyl-α-naphtylsulfon aus α-Naphtylsulfon-n-Buttersäure (J. Troeger u. R. Uhde) **59**, 335; β-Verbindung 335; i-Propyl-α-naphtylsulfon-i-Buttersäure 336; β-Verbind. 337.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{12}N_2$ μ-Benzylbenzimidazol (R. Walther u. Th. von Pulawski) **59**, 253.

$C_{14}H_{14}O_2$ Dianisyl (P. Starke) **59**, 226; festes Tetrazodianisylsulfat 221; festes Tetrazodianisylchlorid 222.

$C_{14}H_{14}S_3$ p- u. o-Toluoltrisulfid (J. Troeger u. V. Hornung) **60**, 135.

$C_{14}H_{22}O_8$ Acetylentetracarbonsäureester, Darst. (Wl. Ipatiew) **59**, 546, 547, 554.

— 14 III —

$C_{14}H_{11}O_4N_3$ as-m-Xylylpseudoazimidodinitrobenzol (C. Willgerodt u. H. Klein) **60**, 105

$C_{14}H_{11}O_5N_5$ as-m-Xylylazonitrosodinitrobenzol (C. Willgerodt u. H. Klein) **60**, 104.

$C_{14}H_{11}O_6N_5$ s-Trinitrophenyl-as-azo-m-xylol (C. Willgerodt u. H. Klein) **60**, 108.

$C_{14}H_{12}O_2N_4$ as-m-Xylylpseudoazimidonitrobenzol (C. Willgerodt u. H. Klein) **60**, 110.

$C_{14}H_{12}O_3N_4$ as-m-Xylylazonitrosonitrobenzol (C. Willgerodt u. H. Klein) **60**, 109.

$C_{14}H_{12}O_4N_4$ o-p-Dinitrophenyl-as-azo-m-xylol (C. Willgerodt u. H. Klein) **60**, 112.

$C_{14}H_{12}N_4S_3$ Phenyldithiobiazolonthio-o-diaminobenzol (J. Wolff) 192; m-Verbindung 193.

$C_{14}H_{12}N_2J_2$ Trijod-μ-Benzylbenzimidazol (R. Walther u. Th. von Pulawski) **59**, 255.

$C_{14}H_{14}O_4S_2$ p- u. o-Sulfotoluolsulfid, Polysulfid (J. Troeger u. V. Hornung) **60**, 118ff.

$C_{14}H_{16}O_2N_2$ Dianisid, Umlagerung des rohen Hydrazoanisols in D. (P. Starke) **59**, 211; einige Salze des D.s 212; Diacetyl-D. 214; Dibenzoyl-D. 215; D.-Harnstoff 216; D.-Thioharnstoff 217; Diacetyldinitro-D. 218; Dinitro-D. 219.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{13}O_4N$ Salicylanilidacetsäure, über die S. u. deren Derivate (G. Cohn) **60**, 404.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{14}N_4$ Aethylen-di-benzimidazol (R. Walther u. Th. von Pulawski) **59**, 257.

— 16 III —

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ Indigblau, Verhalten in der Kalischmelze (W. Hentschel) **60**, 577.

$C_{16}H_{10}N_4S_6$ Phenyldithiobiazolondisulfid, Verhalten zu Aminbasen (J. Wolff) **60**, 192; zu o-, m- u. p-Phenylendiamin 192—194; zu α- u. β-Naphtylamin 195.

$C_{16}H_{18}O_3N_2$ Bilirubin, über die Reaction des B.s mit Jod u. Chloroform (A. Jolles) **59**, 308; Bildung von Biliverdin 314.

$C_{16}H_{18}O_4N_2$ Biliverdin, Bildung aus Bilirubin (A. Jolles) **59**, 314; Eigenschaften 317.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{14}O$ Dibenzalaceton (P. Petrenko-Kritschenko) **60**, 151; m-Dinitro-D. 152; p-Dinitro-D. 154; m-Dichlor-D. 156.

$C_{17}H_{16}O_2$ Diphenyltetrahydropyron (P. Petrenko-Kritschenko) **60**, 150; Ester 157.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{12}N_2S_2$ α-Naphtylphenyldithioisobiazolin (F. Best) **60**, 228; β-Verbindung 231.

$C_{18}H_{12}N_2S_3$ Phenyldithiobiazolonthio-α-aminonaphtalin (J. Wolff) **60**, 195; β-Verbindung 196.

$C_{18}H_{14}N_4S_6$ p-Tolyldithiobiazolondisulfid (H. von Baur-Breitenfeld) **60**, 207; Verhalten zu Ammoniak u. Aminen 209.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{14}N_4$ Phenylendibenzimidazol (R. Walther u. Th. von Pulawski) **59**, 255.

$C_{20}H_{14}S_3$ α- u. β-Naphtyltrisulfid (J. Troeger u. V. Hornung) **60**, 136; Tetrasulfid 137.

— 20 III —

$C_{20}H_{14}O_4S_3$ α- u. β-Sulfonaphtylsulfid, Polysulfide (J. Troeger u. V. Hornung) **60**, 121 ff.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{20}O_6$ o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyrondicarbonsäure (P. Petrenko-Kritschenko) **60**, 146; Hydropyron 147.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{24}O_6$ o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrondicarbonsäure (P. Petrenko-Kritschenko) **60**, 148; Hydropyron 149.

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L' ORSAY