

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

BIBLIOTHEKA
BIBLIOTHEKA
P. 202/145
HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT
POLITECHNIKA ŁÓDZKA
ZAKŁAD
CHEMII ORGANICZNEJ
VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND CLXVIII.

Zakład Chemii Organicznej

III/1047

Politechniki Łódzkiej

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1873.



ANNALEN

~~Inventarz biblioteki~~
DER ~~szkolnej~~

~~4456~~
~~No 1464~~

C H E M I E

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

NEUE REIHE. BAND XCH.

MIT VIER FIGURENTAFELN

~~Państwowa~~

~~Szkoła Włókniarska~~

~~ŁÓDŹ~~

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTERSCHE VERLAGSHANDLUNG.

1873.



Druck von W. Gieseler in Leipzig

Inhaltsanzeige des CLXVIII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B. :	
I. Claus, Prof. Ad., über Azophenylen	1
II. Derselbe, über Dijodhydrin	21
III. Derselbe, Einwirkung von Ammoniak auf Dichlorhydrin	29
IV. Derselbe, über die Darstellung des Dichlorhydrins	42
Mendelejeff, D., über die Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes bei den Ceritmetallen. Eine Erwiderung	45
Erlenmeyer, E. und Bunte, H., über eine zweckmäßige Darstellung von Aethylen und Aethenbromür	64
Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium in Tübingen, mitgetheilt von Rudolph Fittig.	
1) Ammann, H., über die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf das Bittermandelöl	67
2) Woelz, Ad., über gebromte Benzolsulfosäuren	81
3) Fittig, R. und Remsen, Ira, Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin. (Dritte Abhandlung.)	93



	Seite
4) Fittig, R. und Macalpine, Thomas, über Aethylen-Protocatechusäure	99
5) Battershall, J. P., über einige neue Verbin- dungen der Naphtalingruppe	114
Priwoznik, Dr., E., über eine durch schwefelhaltiges Mineral- wasser bewirkte Veränderung von Gußeisen	126
Maly, R., über Sulfhydantoin (Glycolylsulfoharnstoff)	133
Bunte, Dr., H., Bestimmung des Siedepunkts von Flüssigkeiten bei normalem Barometerstand von 760 MM.	139
Butlerow, A., über die Darstellung des Trimethylcarbinols nach Linnemann's Methode	143

Z w e i t e s u n d d r i t t e s H e f t.

—

Untersuchungen aus dem Laboratorium des Prof. F. Beilstein in
St. Petersburg :

1) Hemilian, W., über eine bequeme Darstellung der Sulfosäuren	145
2) Wroblevsky, Dr. E., über einige Haloödderivate des Toluols	147
Gerichten, Dr. v., Studien über Selensäure und selensaure Salze	214
Mulder, E., über die Einwirkung von trisulfocarbonsaurem und sulfocarbaminsaurem Ammoniak auf Aldehyde und Aceton . .	228
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Tübingen, mitgetheilt von Rudolph Fittig :	

6) Beiträge zur Kenntniss der isomeren Toluylsäuren.	
I. Fittig, R. und Ramsay, W., über eine neue Bildungsweise der Orthotoluylsäure	242
II. Boettinger, C. und Ramsay, W., über die Metatoluylsäure	253
7) Rinne, Albert, über das Aethyl- und Diäthyl- Allylamin	261



	Seite
8) Southworth, Mase Shepard, Untersuchungen über die isomeren Kresole mit Rücksicht auf das Vorkommen derselben im Steinkohlentheer . .	267
9) Kachel, E. und Fittig, R., Untersuchungen über die Sorbinsäure. Zweite Abhandlung	276
Blochmann, R., über die Vorgänge im Innern der nichtleuchten- den Flamme des Bunsen'schen Brenners	295



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLXVIII. Band.

Mittheilungen aus dem Universitäts-
Laboratorium zu Freiburg i. B.;

von *Ad. Claus.*

(Eingelaufen den 9. April 1873.)

I. Ueber Azophenylene.

Bei Gelegenheit einer ausführlichen Untersuchung über die Darstellung des Azobenzols, welche Herr Dr. Rasenack im hiesigen Laboratorium vorgenommen hatte, veranlafte ich denselben, auch die Destillation des azobenzoësauren Kalks mit in Betracht zu ziehen, von der Voraussetzung ausgehend, dafs, wenn die Azobenzoëssäure zum Azobenzol in derselben Beziehung stände, wie die Benzoëssäure zum Benzol, bei der genannten Reaction Azobenzol gebildet werden müfste. Der Versuch hat diese Vermuthung *nicht* bestätigt, dagegen zur Entdeckung einer neuen, höchst interessanten Verbindung geführt, die wir, ihrer Zusammensetzung entsprechend, *Azophenylene* nennen.

Bei der trockenen Destillation des nach Strecker's Vorschrift *) dargestellten azobenzoësauren Kalks mit dem halben

*) Diese Annalen **129**, 129.



Gewicht Kalkhydrat erscheinen alsbald im Halse der Retorte rothgelbe Oeltröpfchen, die in einer wässrig-ammoniakalischen Flüssigkeit schwimmen; erstere erstarren bald und haben die Farbe des unreinen Azobenzols. Bei stärkerem Erhitzen jedoch erhält man daneben lange, heller gelbe, federartige Krystalle, die sich nur schwer als dunkelrothbraune Flüssigkeit herunterschmelzen lassen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt liefert die Substanz dunkel braunrothe Säulen, deren Elementaranalyse eine merkwürdige Uebereinstimmung mit den Zahlen des Azobenzols ergab:

0,2427 Grm. Substanz gaben 0,1190 H_2O und 0,7018 CO_2 .

Die daraus berechneten Procente ergeben, verglichen mit den Zahlen des Azobenzols:

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	79,12	78,90
H_{10}	5,49	5,43.

Es lag daher der Gedanke nahe, dafs das erhaltene Product wirklich wesentlich aus Azobenzol bestünde, dessen physikalische Eigenschaften (Farbe, Krystallform und Schmelzpunkt) nur durch geringe Beimengungen eines fremden Körpers modificirt würden.

Zur Darstellung der Substanz in gröfseren Mengen wurde das obige Gemisch behufs vollkommenerer und sichererer Zersetzung in Röhren im Verbrennungsofen erhitzt, theils im Luft-, theils im Kohlensäurestrom, theils im luftverdünnten Raum unter Anwendung der Bunsen'schen Wasserluftpumpe. Die Ausbeute stieg hierdurch auf 5,7 bis 9,5 pC. vom Gewicht des angewandten Kalksalzes, doch wurde immer ein Theil beim Passiren einer längeren erhitzten Strecke verkohlt. Eine Vermehrung oder Verminderung des Kalkzusatzes blieb ohne wesentlichen Einfluss.

Besseren Erfolg hatte die Anwendung einer mit Lehm beschlagenen Retorte, wobei die einmal gebildete Substanz



sich leichter der weiteren Einwirkung der Hitze entziehen konnte. Dennoch ist es kaum möglich, die gebildeten gelben Krystalle unverletzt aus dem Halse der Retorte zu bringen; freiwillig oder in Berührung mit den heißen Wandungen schmelzen sie oder backen unter partieller Zersetzung zu braunen Massen zusammen. Die Ausbeute stieg jedoch hier auf 16,15 bis 18,07 pC.

Zur Reinigung des Products wurde dasselbe einige Male mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und die heiße alkoholische Lösung des Rückstandes mit Thierkohle behandelt. Beim Erkalten krystallisiren prachtvolle, rothe, lange Nadeln von so schönem Aussehen, daß man sie auf den ersten Blick wohl für eine reine Substanz halten muß. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, besonders verdünntem, schwindet die rothe Farbe indeß mehr und mehr, und durch Zusatz von möglichst viel Wasser zu der alkoholischen Lösung macht sie einer röthlichweißen Platz, die besonders den zuerst niederfallenden Krystallen eigenthümlich ist, während deren Mutterlauge eine gelblichweiße Substanz liefert, die nach dem Umkrystallisiren aus reinem Alkohol indessen auch noch wieder rothe Stellen zeigt. Jedoch ist es nun nicht mehr zu erkennen, daß ein fremder rother Körper anhängt, der erst durch längeres Kochen mit Wasser zerstört werden kann. Ein Versuch mit reinem Wasser zeigte, daß der Körper auch in diesem etwas löslich sei und lieferte immer heller gefärbte Krystallisationen.

Beim Kochen dieser Lösungen macht sich ein angenehmer aromatischer Geruch bemerkbar, der darauf schließen ließ, daß der Körper mit Wasserdämpfen flüchtig sei. Bei directer Destillation der rothen Krystalle mit Wasser zeigen sich im Kühlrohre in der That bald nicht unbeträchtliche Mengen von feinen zusammengehäuften Nadeln von hellgelber Farbe, doch leider hin und wieder noch untermischt mit rothen Massen.



Aus Alkohol umkrystallisirt wurden nur schwach rothgelbe Nadeln erhalten.

Weit schneller und sicherer als durch diese Operationen kommt man durch einfaches Sublimationsverfahren zu einem reinen Product. Die mit wenig kaltem Alkohol abgewaschene oder einmal umkrystallisirte Substanz wird in einen bis zu $\frac{7}{8}$ seiner Höhe möglichst luftdicht durch einen breiten Pappiring gesetzten Platintiegel gebracht, mit einem möglichst gut auf-sitzenden Trichter überdeckt, durch dessen Hals ein Thermometer geht, und das Ganze noch mit einem zweiten gröfseren Trichter mit kurzem Halse überdeckt, der ebenfalls auf der Pappscheibe ruht. Die Erhitzung geschieht zweckmäfsig nicht direct, sondern durch die stahlende Wärme eines rothglühenden, etwa 2 MM. vom Tiegel entfernten Platinblechs.

Der Dampf verdichtet sich auf der Pappscheibe zu einem Gewirr von feinen, rein hellgelben Nadeln; schöne grofse Krystalle erhält man, wenn man den Tiegel in ein Kupferblech einlutirt; dasselbe erwärmt sich dann durch Leitung so stark, dafs sich bei langsamem Entfernen der Flamme der gröfste Theil des Sublimats an den Wandungen des Trichters in hellgelben, glänzenden, oft über einen Zoll langen Nadeln absetzt. Die einzuhaltende Temperatur mufs natürlich empirisch nach der Gröfse des Apparats und der Entfernung der Thermometerkugel ermittelt werden; steigt dieselbe zu hoch, so zeigen sich die Spitzen der Krystalle wieder tief roth gefärbt.

Diese Reinigungsmethode führte auf den Gedanken, einen ähnlichen Apparat direct zur Darstellung des Körpers aus dem azobenzoësauren Kalk anzuwenden; doch ist derselbe nur in kleineren Dimensionen ausführbar, bei gröfseren Mengen ist bei der hohen zur Zersetzung nöthigen Temperatur schwer ein dichter Verschluss zu erzielen. Die beste und reinste Ausbeute erhielt ich schliesslich durch Anwendung einer Retorte, am Besten einer metallenen, mit kurz abgeschnittenem



Halse, der in ein bedeutend weiteres Glasrohr mündet, dessen untere Oeffnung durch Alkohol gesperrt ist.

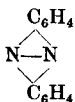
Die mit der so gereinigten Substanz ausgeführten Elementaranalysen führten zu Resultaten, die wesentlich von den Zahlen des Azobenzols abweichen, vielmehr für die empirische Formel C_6H_4N sprechen :

- 1) 0,2830 Grm. Substanz gaben 0,1244 H_2O und 0,8307 CO_2 .
- 2) 0,2533 Grm. Substanz gaben 0,1091 H_2O und 0,7410 CO_2 .
- 3) 0,2318 Grm. Substanz gaben 0,1047 H_2O und 0,6777 CO_2 .
- 1) 0,3102 Grm. Substanz gaben 51,8 CC. N bei 19^0 und 602,7 MM. Druck.
- 2) 0,2688 Grm. Substanz gaben 45,8 CC. N bei $15,5^0$ und 592,2 MM. Druck.

Die daraus berechneten Procente ergeben, zusammengestellt mit den Zahlen des Azobenzols und des Körpers C_6H_4N , folgende Werthe :

	Azobenzol	Gefunden			C_6H_4N
C_{12}	79,12	80,03	79,70	80,06	80,00
H_{10}	5,49	4,80	4,78	5,02	4,44
N_2	15,38	15,55	15,75	—	15,55.

Theoretisch läßt sich hieraus nur ein Körper von der doppelten Moleculargröße, $C_{12}H_8N_2$, ableiten und erläutert nachstehende Formel die wahrscheinliche Lagerung der Atome im Molecul :



so dafs zwei zweiwerthige Benzolreste mit je einer ihrer beiden, noch zu sättigenden Affinitäten an je einem Stickstoffatom hängen, während die letzteren ihre je dritten Valenzen durch gegenseitige Bindung ausgleichen. Hiernach würde der Körper als Phenyleneverbindung anzusprechen und als *Azophenylene* zu bezeichnen sein.

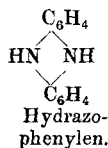
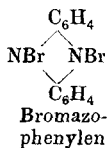
Das Azophenylene bildet lange, hellgelbe, glänzende Nadeln, die bei 170 bis 171^0 schmelzen und in höherer Temperatur



unverändert sublimiren. Es löst sich in etwa 50 Theilen kaltem, leicht in heissem Alkohol, etwas schwerer in Aether und Benzol; von Wasser wird es nur in geringer Menge aufgenommen und krystallisirt aus all' diesen Lösungsmitteln unverändert. Mit Wasserdämpfen geht es in beträchtlicher Quantität über und verleiht den damit geschwängerten Dämpfen einen angenehm aromatischen, an Zimmtöl erinnernden Geruch, der im reinen Dampfe des Körpers intensiver und weniger angenehm hervortritt.

Salzsäure läßt das Azophenylene unverändert; aus der heissen gelben Lösung krystallisirt es, wie aus Wasser, in feinen langen Nadeln, Salpetersäure erzeugt daraus ein Nitro-product, das sich aus der Lösung allmählig in braunen, flockig-krystallinischen Massen ausscheidet, verdünnte Schwefelsäure wirkt wie Salzsäure, concentrirte löst die geringsten Spuren zu einer schön rothen Flüssigkeit; auf Zusatz von Wasser bleiben geringe Mengen mit gelber Farbe in Lösung, grössere Mengen scheiden sich beim Verdünnen unverändert ab. Bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure scheint das Azophenylene in eine Sulfosäure verwandelt zu werden.

Dafs dem Körper in der That die Moleculargröfse $C_{12}H_8N_2$ und nicht die einfache Formel C_6H_4N zukommt, ergiebt sich nicht allein aus seiner Entstehung aus der hochgegliederten Azobenzoësäure, sondern es spricht dafür auch der Umstand, dafs hier wirklich eine directe Bindung zweier Stickstoffatome vorliegen mufs; denn dieselbe kann, wie in allen solchen Fällen, durch directe Addition anderer Elemente gelöst werden. Ganz wie das Azobenzol zeigt das Azophenylene Neigung, Brom oder Wasserstoff zu fixiren, und es entstehen so die Verbindungen:



Das *Bromazophenylen* $C_{12}H_8N_2Br_2$ kann erhalten werden durch directen Zusatz von überschüssigem Brom zu einer concentrirten alkoholischen Lösung des Azophenylens. Der aus feinen gelben Nadeln bestehende Niederschlag löst sich jedoch beim Auswaschen mit Alkohol, sobald das noch ungebundene Brom entfernt ist, leicht auf. Constanter erhält man denselben in einer Benzollösung: 1 Theil Azophenylen wird in 150 Theilen Benzol unter Erwärmen gelöst und die erkaltete Flüssigkeit mit Brom versetzt, so lange noch eine Ausscheidung von Krystallen erfolgt. Die Beendigung des Auswaschens des überschüssigen Broms wird leicht daran erkannt, daß das Filtrat von diesem Punkte an etwas Bromazophenylen auflöst, welches sich in Berührung mit der bromhaltigen Mutterlauge wieder ausscheidet und eine trübe Zone bildet. Die Ausbeute beträgt etwa 140 pC.

Die angestellten Brombestimmungen ergaben folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$C_{12}H_8N_2Br_2$	47,05	46,53	46,45.

Bleibt das Präparat längere Zeit feucht an der Luft liegen, so färbt sich die erst gelbe Masse an der Luft unter theilweiser Zersetzung bald roth; ähnliche Veränderung geht vor, wenn man versucht, den Körper aus Alkohol umzukrystallisiren; man erhält ein Gemisch von rothen und von hellen gelben Krystallen. Auch die Sublimation liefert Producte von verschiedener Färbung und Zusammensetzung. Es ergibt sich daher die Nothwendigkeit, das Bromazophenylen alsbald nach der Fällung durch rasches Filtriren und Abpressen zwischen Fließpapier von der anhängenden Mutterlauge möglichst zu befreien und über Schwefelsäure zu trocknen. Auf diese Weise dargestellt, läßt es sich sodann unverändert aufbewahren.



Das *Hydrazophenylene* $C_{12}H_{10}N_2$ wird aus dem Azophenylene auf die nämliche Weise erhalten, wie Hydrazobenzol aus Azobenzol. Eine Lösung von 1 Theil Azophenylene in 60 Theilen Alkohol wird mit Ammoniakgas gesättigt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die erst klare gelbe Lösung färbt sich bald mehr und mehr dunkelgelb, braun oder braungrün und scheidet dann plötzlich eine Unzahl zierlicher, wohl ausgebildeter, rhombischer Blättchen ab, die sich schnell zu Boden setzen; die überstehende klare Flüssigkeit zeigt die bekannte dunkelgelbe Schwefelammoniumfarbe. Schnell abfiltrirt, mit alkoholischem Ammoniak gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet zeigt das Präparat im reinen Zustande eine weisse oder schwach lichtgelbe Farbe, gewöhnlich aber nimmt es einen geringen Stich ins Blaue an. Die Ausbeute beträgt etwa 75 pC. Die gelbe Mutterlauge scheidet beim Verdunsten krystallisirten Schwefel in hellgelben Nadeln ab und giebt nach neuem Einleiten von Ammoniak und Schwefelwasserstoff noch kleine Mengen des Hydrazophenylen, meist von unreiner gelber Farbe.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Resultaten :

0,2483 Grm. Substanz gaben 0,1295 H_2O und 0,7214 CO_2 .

0,2725 Grm. Substanz gaben 0,1423 H_2O und 0,7915 CO_2 .

0,2987 Grm. Substanz gaben 47,4 CC. N bei 14^0 und 609,4 MM. Druck.

Die daraus berechneten Zahlen zeigen das Hydrazophenylene als ein aus dem Azophenylene durch Addition von $2H$ entstandenes Product und dem Azobenzol isomer :

	Berechnet	Gefunden	
C_{12}	79,12	79,23	79,21
H_{10}	5,49	5,77	5,80
N_2	15,38	15,20	—

Das Hydrazophenylene ist in Wasser sowie in Benzol so gut wie unlöslich; auch kalter Alkohol löst es sehr schwer.



Beim Erwärmen mit letzterem geht es allmählig in Lösung, doch läßt diese beim Erkalten nur geringe Mengen unverändert fallen; auch zeigen die so erhaltenen Krystalle oft eigenthümliche rothe, grüne oder blaue Färbungen, sowie verschiedene Formen. Wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so macht die Lösung die oben bei der Darstellung beschriebenen Farbennüancen in umgekehrter Reihenfolge durch und giebt endlich bei der Krystallisation wieder die gelben Nadeln des Azophenylens. Ganz ähnliche Umwandlungen ergeben sich, wenn das Hydrazophenylen längere Zeit mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol unter öfterer Erneuerung desselben erhitzt wird. Die Lösung färbt sich erst dunkel und giebt verschieden gefärbte Krystallisationen oder einen tief blauen Rückstand; bei längerem Fortsetzen der Operation verringert sich dieser allmählig und es restirt reines Azophenylen.

Das Hydrazophenylen läßt sich im trockenen Zustande bis 180° unverändert erhitzen, bei 185 bis 190° scheint eine Zersetzung zu beginnen, doch finden sich bei 196° noch unveränderte Theile. In höherer Temperatur schmilzt es unter Wasserstoffabgabe und partieller Zersetzung, die Hauptmenge sublimirt als zurückgebildetes Azophenylen. — Wird die nur eben geschmolzene Masse mit Alkohol ausgekocht, so krystallisiren aus dem Filtrat neben Azophenylen auch hier grüne oder bläuliche, im durchfallenden Licht roth erscheinende Substanzen in verschiedenen Formen.

Eine ähnliche blaue Färbung erhielt ich einmal freiwillig an einem Präparat, welches längere Zeit feucht an der Luft gelegen hatte; da dieselbe jedoch künstlich durch Anfeuchten des reinen Hydrazophenylens mit Alkohol und Aussetzen der Luft nicht wieder in derselben Intensität hervorgerufen werden konnte, so lag die Vermuthung nahe, dafs zufällige Verunreinigungen der Atmosphäre des Laboratoriums die Ursache



derselben gewesen sein möchten. Es wurden daher kleine Mengen des Körpers auf Uhrgläsern der Einwirkung verschiedener Reagentien unterworfen. Reines Wasser, reiner Alkohol, Ammoniak, Schwefelammonium, Kalilauge zeigten sich ohne Wirkung, dagegen wurde die Färbung durch alle gebräuchlichen Säuren mehr oder minder intensiv erzeugt. Schon in einer feuchten Atmosphäre von Kohlensäure zeigt sich eine, allerdings sehr schwache Bläuung. — Salzsäure bildet allmählig eine lichtgrüne Lösung, die Krystalle erscheinen wie angefressen und lösen sich allmählig zu einem Haufwerk sehr feiner dunkelgrüner Nadelchen auf. — Salpetersäure zeigt im verdünnten Zustande ähnliche Wirkung, concentrirte scheint Nitrirung zu veranlassen. — Verdünnte Schwefelsäure wirkt wie Salzsäure, concentrirte dagegen zeigt die Erscheinung in ihrer größten Intensität: schon die geringsten Spuren Hydr-azophenylene lösen sich darin schnell mit tief grüner Färbung; durch Zusatz von mehr Schwefelsäure verwandelt sich dieselbe wieder in Roth und zwar fast von derselben Nüance, wie sie die Schwefelsäurelösung des Azophenylens zeigt. — Bleibt jene rothe Flüssigkeit jedoch längere Zeit in einer feuchten Atmosphäre stehen, so färbt sie sich von den Rändern aus durch Wasseranziehung wieder grün und scheidet allmählig feine grüne Nadeln ab, so daß endlich die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrt. Mit Wasser gewaschen, welches immer grün gefärbt abläuft, zeigt sich der Körper als ein dichtes Haufwerk sehr feiner olivengrüner Nadeln, die sich aus heifser verdünnter Schwefelsäure mit einer etwas tiefer grünen Farbe abscheiden. Versucht man, aus heifsem Wasser umzukrystallisiren, so erhält man undeutliche grüne Nadeln, vermischt mit einer rothen Substanz. Alle Lösungen zeigen mit Chlorbaryum deutliche Schwefelsäurereaction; durch Ammoniak oder Alkalien werden verschieden gefärbte Niederschläge erhalten, während schwefelsaures Alkali in Lösung



bleibt; die salzsaure Lösung giebt mit alkoholischem Platinchlorid ein grünes Platinsalz: alles Beweise, daß man es hier mit Verbindungen eines neuen basischen Körpers zu thun hat.

Das Studium dieser salzartigen Verbindungen wurde gefördert durch die Beobachtung, daß sich dieselben auch in einer alkoholischen Lösung des Hydrazophenylens durch Zusatz einer Säure erzeugen lassen; da letzteres jedoch in der Kälte nur wenig in Weingeist löslich ist und bei längerem Erwärmen, wie oben bemerkt, leicht wieder Wasserstoff abspaltet, muß bei der Darstellung der Lösung die anzuwendende Menge Alkohol (80 bis 90 Theile) auf einmal zugesetzt und die Lösung durch kurzes Erwärmen bewirkt werden.

Das *schwefelsaure Salz* scheidet sich auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zu der heißen Lösung beim Erkalten in feinen, dichten, matt olivengrünen Nadeln ab, in etwa derselben Menge, als Hydrazophenylene angewandt wurde. Die Schwefelsäurebestimmungen, welche mit der so erhaltenen und mit der durch concentrirte Schwefelsäure dargestellten Substanz ausgeführt wurden, zeigten wenig constante Zahlen.

Das *salzsaure Salz* wurde auf ganz entsprechende Weise erhalten; beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von prachtvollen, dunkel blaugrünen, glänzenden, oft über einen Zoll langen verwirrten Nadeln, 83 pC. des angewandten Hydrazophenylens liefernd. Auch hier gab die auf verschiedene Weise angestellte Chlorbestimmung keine befriedigenden Resultate, was unten näher motivirt werden soll, und wurde daher zunächst das Platinsalz der Analyse unterworfen.

Das *Platinsalz* stellt man, da das salzsaure Salz sich beim Lösen ebenfalls leicht zu zersetzen scheint, am Besten in der Weise dar, daß man die auf oben beschriebene Weise bereitete heiße alkoholische Lösung des Hydrazophenylens

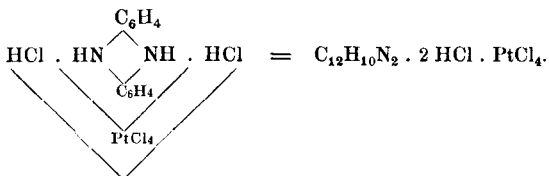


mit einem Ueberschuß alkoholischer Platinchloridlösung versetzt, die vorher mit einer hinreichenden Menge Salzsäure gemischt ist. — Die Flüssigkeit färbt sich dadurch augenblicklich intensiv grün und setzt nach kurzer Zeit einen dichten Niederschlag von feinen grünen Nadeln ab, während die überstehende Mutterlauge die gelbe Farbe des reinen Platinchlorids zeigt; nach dem Waschen mit Alkohol wurden 185,25 pC. Ausbeute erhalten.

Eine durch Erhitzen in einem kurzen Verbrennungsröhrchen im Sauerstoffstrom ausgeführte Platinbestimmung ergab aus

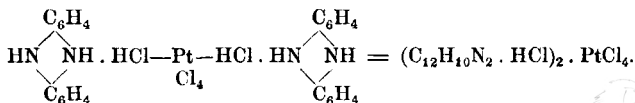
0,6886 Grm. Substanz 0,1728 Pt = 25,05 pC. Pt.

Dieses Resultat widerlegt die zuerst gehegte Vermuthung, daß das Hydrazophenylene durch Säuren ohne Weiteres in eine ihm isomere zweiatomige Base, etwa wie das Hydrazobenzol in das Benzidin übergeht, übergeführt werde. Es müßte dann das Platinsalz folgende Zusammensetzung haben :



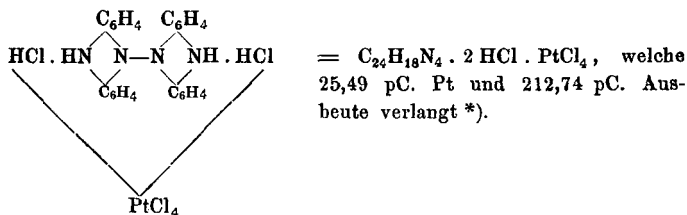
Dieser Zusammensetzung aber würde ein Gehalt von 33,2 pC. Platin und 326,5 pC. Ausbeute bei der Darstellung des Platinsalzes entsprechen.

Für den gefundenen Platingehalt läßt sich eine doppelte Erklärung geben : einmal könnte das Hydrazophenylene in eine einatomige Base übergegangen und zwei Molecule der salzsäuren Verbindung könnten mit Platinchlorid zum Doppelsalz zusammengetreten sein. — Danach ergäbe sich die dem gewöhnlichen Ammoniumplatinchlorid entsprechende Formel :

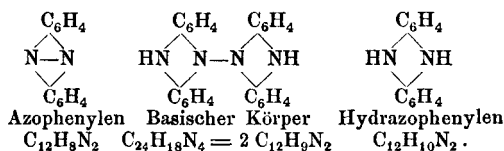


Diese würde in der That nur 25,42 pC. Pt und 213,29 pC. Ausbeute erfordern.

Nicht minder wahrscheinlich erscheint es jedoch, und dafür sprechen weiter unten zu erörternde Thatsachen, daß sich hier zwei Molecule Hydrazophenylene der Art zusammen-
gelagert haben, daß je eines ein Atom Wasserstoff abgespalten hat, während sich die beiden dadurch freigewordenen Stickstoffaffinitäten gegenseitig gebunden haben. So entsteht die Verbindung



Danach ergäbe sich die den grünen Verbindungen zu Grunde liegende Base als ein intermediäres Product zwischen dem Azo- und dem Hydrazophenylene, wie nachstehende Formeln veranschaulichen :



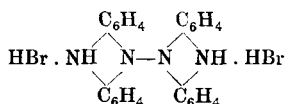
Für diese Auffassung sprechen die Thatsachen, daß wenigstens in vorübergehender Bildung ähnliche blaue Verbindungen beobachtet wurden, sowohl als Uebergangsproducte bei der Darstellung des Hydrazophenylens aus dem Azophenylene, als

*) Die geringere Ausbeute von 185,2 pC. erklärt sich bei der Schwerlöslichkeit des Platinsalzes leicht dadurch, daß ein Theil des Hydrazophenylens beim Auflösen in Alkohol bereits wieder in das gegen Platinchlorid indifferente Azophenylene übergegangen war, wie es sich auch in der That durch die Reaction mit Schwefelsäure nachweisen läßt.



auch bei der Rückbildung des letzteren aus dem Hydrazophenylen durch längeres Erhitzen mit Alkohol. Ferner läßt sich das freiwillig an der Luft blau gewordene Product, unter Alkohol gebracht, durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder in Hydrazophenylen verwandeln, und umgekehrt gelingt es, aus diesem durch längeres Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch die alkoholische Lösung geringe Mengen des blauen Körpers zu erhalten.

Endlich wird diese Hypothese unterstützt durch eine interessante Reaction, die das Hydrazophenylen mit Brom giebt: Wird nämlich die alkoholische Lösung desselben mit einer geringen Menge dieses Reagens versetzt, so färbt sie sich augenblicklich tief blaugrün, wahrscheinlich durch Entstehung der Bromwasserstoffverbindung:



die der oben erwähnten salzsauren entspricht. Wird dann mit dem Bromzusatze fortgefahren, so färbt sich die Flüssigkeit hellgelb; es erzeugt sich durch weitere Abspaltung von 2 H das ursprüngliche Azophenylen, und bei einem Ueberschuß von Brom endlich fällt ein krystallinischer Niederschlag, der ganz dem oben beschriebenen Bromazophenylen entspricht. Aehnliche Reactionen entstehen auch mit Jod.

Ein grünes bromwasserstoffsaurer Salz läßt sich auch direct aus dem Azophenylen erhalten, wenn man die alkoholische Lösung desselben mit Brom und dann mit metallischem Quecksilber versetzt. Sie färbt sich beim Erwärmen, besonders wenn der Bromzusatz einige Male erneuert wird, bald lebhaft grün, und das heiße Filtrat scheidet alsbald die Verbindung in feinen blaugrünen Nadeln ab. Das Entstehen derselben erklärt sich hier leicht durch die Bromwasserstoffbildung, die Brom bei seiner Einwirkung auf Alkohol veranlaßt;



der Bromwasserstoff wird dann zum Theil durch das Quecksilber zerlegt und der nascirende Wasserstoff veranlaßt die vorübergehende Bildung des Hydrazophenylens oder direct des basischen Körpers, der mit neuem Bromwasserstoff zu jener grünen Verbindung zusammentritt.

Versucht man, aus der Mutterlauge des salzsauren oder schwefelsauren Salzes oder aus den direct dargestellten Lösungen der krystallisirten Körper die freie Base abzuscheiden, so erhält man je nach der Natur des Fällungsmittels Kali oder Ammoniak, und nach der Concentration der Lösung verschiedenen gefärbte, graue, grüne, braune oder violette, bald krystallinische, bald amorphe Niederschläge, die sich in Säuren meist farblos oder gelb, selten nur wieder mit grüner Farbe lösen.

Aus all' diesen Daten läßt sich der Schlufs ziehen, dafs wir es hier mit einer sehr schwachen Base zu thun haben, die kaum im freien Zustande, sondern nur in Salzen existirt; und auch diese zeigen Neigung, ihre Säure, ganz oder theilweise, leicht abzuspalten. Diese Erscheinung kann kaum befremden, da die basischen Eigenschaften des ganzen grossen Atomcomplexes nur durch die beiden schwachen, locker daran gebundenen Imidgruppen bedingt sind. So wird das schwefelsaure Salz schon durch Kochen mit Wasser zerlegt in einen leichter und einen schwerer löslichen Antheil, welcher letztere oft röthliche Stellen zeigt.

Das direct durch Schwefelsäure erhaltene Product gab 26,97 pC. SO_3 , während der in Wasser schwer lösliche Antheil nur einen Gehalt von 11,92 pC. SO_3 zeigte. Die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{SO}_4$ dagegen, welche dem neutralen Salze zukäme, verlangt 16,32 pC. SO_3 .

Etwas beständiger scheint das salzsaure Salz zu sein, wenn es genau auf oben angegebene Weise dargestellt ist; wird jedoch das Erwärmen zu lange fortgesetzt, oder zu concentrirte Lösung angewandt, so ergeben sich Producte von



heller grüner, matter Farbe, in feinen Krystallnadeln, die verschiedenen Chlorgehalt zeigen.

Es wurden 11,26, 13,69, 13,97 und 14,02 pC. Cl erhalten, während die Formel $C_{24}H_{20}N_4Cl_2$ 16,32 pC. erfordert.

Der Chlorbestimmung muſs nothwendig eine Zerstörung der organischen Substanz durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oder durch starkes Glühen mit Kalk vorangehen; denn versucht man die Analyse auf einfachere Weise durch Fällen der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat, so enthält der Niederschlag neben Chlorsilber schön krystallisirende, aber unbeständige, in Wasser unter Zersetzung lösliche Silberdoppelsalze. Auch wenn die grüne Lösung mit reinem Natron gefällt, filtrirt und dann mit Salpetersäure und Silbersalpeter versetzt wird, besteht der Niederschlag nicht aus reinem Chlorsilber.

Die erhaltenen Silberverbindungen, die sich, wiewohl schwierig, durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure vom Chlorsilber trennen lassen, bilden je nach der Concentration der Lösung, der Menge der zugesetzten Säure und des salpetersauren Silbers, sowie nach der Dauer des Erwärmens schön goldglänzende Blättchen oder Nadeln, mattgelbe Spiefse, oder rothe und weiſse Krystalle von verschiedenen Formen. In Salpetersäure lösen sie sich beim Erwärmen auf und liefern oft wieder neue Verbindungen. Auch in Ammoniak sind sie meist unter Zersetzung löslich. Auch durch Erwärmen mit reinem, frisch gefälltem Chlorsilber werden aus dem salzsaurer Salze solche Silberverbindungen erhalten, doch ebenfalls von wenig stabiler Natur.

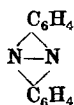
Gleich unbeständig sind die aus der schwefelsauren Verbindung durch salpetersaures Silber erhaltenen, oft schön krystallisirbaren Salze. In allen Fällen aber wird ein groſser Theil des zugesetzten Silberoxyds zu grauem Pulver reducirt *).

*) Aus allen erwähnten Silberverbindungen wird das Silber durch Salzsäure nicht direct als Chlorsilber abgeschieden; es ist daher



Die nähere Untersuchung und Darstellung größerer Mengen dieser interessanten Verbindungen konnte augenblicklich wegen Mangel an Material nicht weiter durchgeführt werden. Vielleicht gelingt es, durch Anwendung von reinem Silberoxyd bei Ausschluss der nitrirend einwirkenden Salpetersäure constantere Producte zu erzielen.

Nach den im Vorstehenden beschriebenen Eigenschaften und Umsetzungen des Azophenylens wird man wohl die von uns gegebene Structurformel :



als die wahrscheinlichste anerkennen müssen, da nur mit ihr die Additionsreactionen und die Beziehungen der aus ihnen hervorgehenden Producte einfach und glatt zu erklären sind. Weniger leicht dagegen dürfte es sein, die Entstehung dieses Körpers aus der Azobenzoësäure abzuleiten, so lange man für letztere ihre gewöhnlich angenommene Zusammensetzung und Structur gelten lässt : denn steht die Azobenzoësäure in derselben Relation zum Azobenzol, wie die Benzoësäure zum Benzol, so sollte man als Product der trockenen Destillation ihres Kalksalzes auch nothwendig Azobenzol erwarten, bei dessen bekannter Beständigkeit die Annahme, das Azophenylen sei aus ihm durch tiefergehende Zersetzung entstanden, kaum auf Wahrscheinlichkeit Anspruch erheben dürfte.

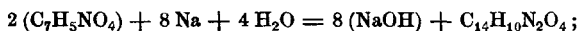
Weit näher scheint uns diesen Betrachtungen gegenüber der Gedanke zu liegen, dass die Azobenzoësäure als die dem Azophenylen entsprechende Dicarbonsäure von der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ anzusprechen ist, dass sie also im Molecul 2 Was-

zu vermuthen, dass hier Silberatome in das Molecul der Base eingetreten sind und vom Argentammonium derivirende Verbindungen gebildet haben.

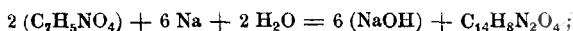


serstoffatome weniger enthält, als Strecker aus seinen Analysen abgeleitet hat.

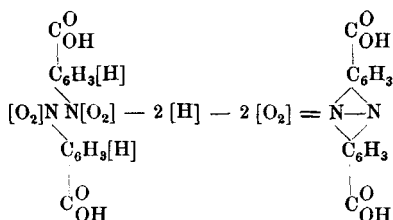
Ein analytisches Bedenken kann dieser Ansicht gewifs nicht entgegengestellt werden, da die Differenz im Wasserstoffgehalt für beide Formeln nur 0,56 pC. beträgt und dazu auch noch die unerquicklichen Eigenschaften der unkrystallisbaren und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Säure ihre sichere Reindarstellung verhindern. Der sicherste Weg zur Entscheidung dieser Frage nach der Constitution und Zusammensetzung der Azobenzoësäure wird jedenfalls erst gefunden sein, wenn es gelingt, aus dem Azobenzol und dem Azophenylene die entsprechenden Dicarbonsäuren synthetisch darzustellen und darauf bezügliche Untersuchungen habe ich soeben in Angriff nehmen lassen; allein auch die folgende Thatsache möchte zur Begründung unserer Annahme nicht ohne Bedeutung sein. Wenn nämlich die Azobenzoësäure analog dem Azobenzol constituiert wäre, so müßten für ihre Bildung aus Nitrobenzoësäure für je 2 Molecule der letzteren Säure 8 Atome Natrium verbraucht werden, entsprechend der Gleichung :



damit stimmt aber in der That der Versuch *nicht* überein, sondern es tritt, wenn man die nach obiger Gleichung sich berechnende Menge Natrium als Amalgam anwendet, nach dem Zusatz von etwa drei Viertheilen desselben zur wässerigen Lösung des nitrobenzoësauren Natrons lebhafte Wasserstoffgasentwicklung ein, in der sich doch offenbar die Beendigung des Reductionsprocesses documentirt. Die Menge des Natriums aber, die nach diesen Beobachtungen zur Reduction verbraucht wird (6 Na auf 2 Molecule Nitrobenzoësäure) führt direct zur Entstehungsgleichung einer Azobenzoësäure von der von uns vermutheten Zusammensetzung, denn :



und der ganze Vorgang wäre danach so zu denken, daß aus jedem Molecul Nitrobenzoesäure ein Wasserstoffatom des Benzolrestes an der Reduction der Nitrogruppe Theil nimmt, daß die dadurch freiwerdenden Kohlenstoffaffinitäten je zweier Molecule gegenseitig Stickstoffaffinitäten binden und so den Zusammentritt je zweier Molecule zu einem einzigen bewirken, während endlich die beiden Stickstoffatome mit ihren 3 ten Valenzen in einfache Bindung treten, wie das folgende Schema, in dem die austretenden Atome durch [] markirt sind, verdeutlicht :



2 Molecule Nitrobenzoesäure. 1 Molecul Azobenzoësäure.

Wenn man für die Nitrobenzoesäure die 1,3 Stellung gelten läßt, so könnte, analog einzelnen bekannten Thatsachen über die weitere Substitution einfach substituierter Benzoesäuren, für die zweite Stickstoffbindung die Stellung 4 erwartet werden : die Azobenzoësäure entspräche also der Combination 1,3,4; und die nämliche Combination folgte aus denselben Analogieen für die Parazobenzoësäure, wenn man ihre Entstehung aus der Paranitrobenzoesäure nach dem obigen Schema ableitet : *Azobenzoësäure und Azodracylsäure würden hier nach als identisch angesprochen werden können!*

Da die Angaben über beide Säuren im Ganzen kein sicheres Urtheil gestatten, so habe ich mit Herrn Dr. Pfeifer eine vergleichende Untersuchung derselben vorgenommen; leider konnte jedoch dabei wegen der gar unhandlichen Eigenschaften beider Säuren bis jetzt nicht viel Reelles erzielt werden, und wir möchten es daher noch nicht wagen, die



Identität derselben mit voller Bestimmtheit zu behaupten. Jedenfalls aber sind die Unterschiede durchaus nicht hervorstechender Natur, sie beschränken sich, wenn man absieht von der Differenz im Wassergehalt, die sich übrigens in ähnlicher Weise wie sich die ersten Angaben Reichenbach's und Beilstein's *) corrigirt haben, erklären dürfte, wesentlich auf die verschiedene Farbennuancirung, welche beide Säuren allerdings constant auch nach oft wiederholter Fällung zeigen, und sind gewiss nicht den Verschiedenheiten an die Seite zu stellen, die wir z. B. in den Oxy- oder Nitro-Derivaten der Ortho- und Parabenzoësäurereihe hervortreten sehen. Das Gesetz, wonach aus den isomeren einfach substituirten Benzoësäuren der Stellung 1, 3 und 1, 4 bei weiterer Substitution identische Producte von der Stellung 1, 3, 4 entstehen sollen, ist keineswegs als allgemein gültig anzunehmen; ich werde in einer der folgenden Abhandlungen eine Thatsache erwähnen können, die entschieden dagegen zu sprechen scheint. Mögen also Azobenzoësäure und Parazobenzoësäure identisch sein oder nicht, in beiden Fällen passen sich die Thatsachen besser der oben erläuterten Annahme über die Constitution der Azosäuren an, als der bis jetzt gewöhnlich adoptirten Ansicht, nach der in jeder noch genau die nämliche Relation in der Stellung des Stickstoffs zur Carboxylgruppe bestände, wie sie in ihrer entsprechenden Muttersubstanz, der Nitro- oder Paranitro-Benzoësäure, angenommen wird.

Bei der trockenen Destillation des azodracylsauren Kalkes, sei es des reinen Salzes oder eines Gemenges desselben mit Kalkhydrat, entsteht, wie wir auf das Bestimmteste nachgewiesen haben, das *nämliche Azophenylene*, wie aus dem azobenzoësäuren Kalk. Von besonderem Interesse muß es dieser

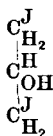
*) Diese Annalen **132**, 146 und **139**, 14.



Thatsache gegenüber erscheinen, auch die dritte (?) Azobenzoësäure, die aus der neuerdings von Beilstein und Kuhlberg*) entdeckten Metanitrobenzoësäure darzustellen ist, mit in die Betrachtung zu ziehen. Ich bin so eben mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt, und verschiebe bis zu deren Beendigung und ausführlichen Beschreibung alle weiteren theoretischen Schlufsfolgerungen, die sich auch jetzt schon etwa ziehen liefsen.

II. Ueber Dijodhydrin.

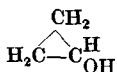
Die durch eine Reihe von Beispielen belegte Reaction, dafs organische Dijodide ihre beiden Jodatome als freies Molecul ausscheiden, verläuft bei solchen Dijodiden, in denen die beiden Jodatome an zwei benachbarten, mit einander in directer Verbindung stehenden Kohlenstoffatomen angelagert sind, offenbar so, dafs bei dem Jodaustritt diese beiden Kohlenstoffatome in doppelte Bindung treten. Aus einem Dijodid dagegen, welches, von einem einfach kettenförmig geordneten Kohlenstoffkern derivirend, die Jodatome an den zwei Endkohlenstoffatomen enthält, müfste, falls die gleiche Jodabspaltung bei demselben einträte, ein Derivat eines ringförmig geschlossenen Kohlenstoffkernes entstehen. Das dem Dichlorhydrin entsprechende Dijodhydrin, welches jedoch bis jetzt noch nicht dargestellt werden konnte, würde ein Beispiel der letzteren Art liefern, denn da ihm nach der Analogie mit dem Dichlorhydrin jedenfalls die Construction nach der Formel :



*) Diese Annalen **163**, 134.



zukommt, müßte es bei einfacher Jodabspaltung den Alkohol :



liefern. Mit der Untersuchung des letzteren Körpers aber wäre ein ungemein interessantes Feld eröffnet, insofern bis jetzt noch kein Derivat des sechswerthigen, zu einer geschlossenen Kette gebundenen Kernes C_3 mit Sicherheit bekannt ist. In diesem Sinne habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. N a h m m a c h e r zunächst Versuche über die Darstellung des Dijodhydrins angestellt, deren Resultate ich im Folgenden mittheile.

Ueber das Verhalten des Dichlorhydrins zu Jodkalium liegt allerdings bereits eine Mittheilung von Swarts*) vor, wonach Allylalkohol gebildet werden soll. Allein die Versuche von Swarts, von denen er selbst angiebt, daß sie nur äußerst geringe Mengen von Allylalkohol geliefert hätten, sind unter Bedingungen ausgeführt (nämlich durch Erhitzen von Dichlorhydrin mit Jodkalium bei Gegenwart von fein zertheiltem Kupfer bei einer Temperatur von 150° ?), unter denen ein klarer Aufschluß über die Einwirkung des Jodkaliums auf das Dichlorhydrin wohl kaum erwartet werden dürfte. Außerdem involvirt die Entstehung von Allylalkohol, wenn sie in einigermaßen bedeutender Menge stattfindet, die Annahme einer so wesentlichen Umlagerung der Hydroxylgruppe in dem Dichlorhydrin, daß es von Wichtigkeit scheinen mußte, eine Bestätigung hierüber durch Wiederholung des Experimentes beizubringen. Daher haben wir von Neuem Versuche in dieser Richtung angestellt, bei denen wir eine wässrige Jodkaliumlösung auf Dichlorhydrin zur Einwirkung brachten, in der Hoffnung, auf diese Weise die direct zuerst entstehenden Pro-

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 255.



ducte erhalten zu können; zunächst wurde Dichlorhydrin und Jodkalium im Verhältnisse von 1 : 2 Moleculen in einer Röhre mit so vielem Wasser eingeschmolzen, als zur vollkommenen Lösung des Jodkaliums nöthig war; nach etwa zweistündigem Erhitzen im Wasserbade hatte die Lösung eine schwach gelbe Farbe angenommen, aber außerdem schien kaum eine Veränderung stattgefunden zu haben. Es wurde daher zur Anwendung höherer Temperatur geschritten, wobei allerdings schnelle Umsetzung, zugleich aber stets auch tiefere Zersetzung unter Verkohlung erfolgte. Selbst als die Temperatur bis auf 150° gemässigt wurde, war nach kurzer Zeit eine fast vollständige Verkohlung bewirkt; beim Oeffnen der Röhre bemerkte man nur geringe Mengen eines mit grüner Flamme brennenden Gases.

Bei fortgesetzten Versuchen endlich ergab sich, dafs eine Temperatur von 105 bis 110° C., wie sie ein Kochsalzbad erzeugt, geeignet ist, eine glatte Umsetzung von Jodkalium und Dichlorhydrin zu erzielen, wenn man bei Gegenwart von vielem Wasser längere Zeit erhitzt. Von der Ansicht ausgehend, dafs beim Erwärmen des Gemisches eine starke Jodabscheidung erfolgen und durch das freie Jod weitergehende Umsetzung bewirkt werden könnte, hatte man bei diesen, wie auch bei den oben gedachten Versuchen in höherer Temperatur die Röhren noch mit Quecksilber beschickt, welches, wenn öfters umgeschüttelt wird, die Absorption des Jods bewirken mufste. Im Wesentlichen zeigte sich jedoch dieser Quecksilberzusatz bald als sehr überflüssig, da, wenn überhaupt gröfsere Mengen Jod im freien Zustande auftreten, wie in den ersten Versuchen, deren zersetzende Einwirkung auf die organische Substanz durch das Quecksilber nicht gemindert wird, andererseits aber bei der Temperatur von 105 bis 110° C. nur geringe Mengen von freiem Jod abgeschieden werden. Dem gegenüber erscheint aber die Anwendung eines



Ueberschusses von Jodkalium zur Erzielung eines glatten Resultats von Vorthail, so dafs das ganze Verfahren am besten nach der folgenden Vorschrift einzuschlagen ist :

Dichlorhydrin wird mit einer gröfseren als der äquivalenten Menge Jodkalium, mehr als 2 Molecule, und so viel Wasser, als zur vollständigen Lösung beider Körper nöthig ist, in Röhren eingeschmolzen und im Salzbad erhitzt. Nach einiger Zeit beginnt die Umsetzung : die Flüssigkeit färbt sich, und nach Verlauf von sechsstündigem Erhitzen scheidet sich eine immer mehr zunehmende Menge eines schweren, durch Jod braun gefärbten Oeles ab, während auch die wässerige Lösung eine röthliche Jodfärbung annimmt. Nach zwölf- bis vierzehnstündigem Erhitzen ist die Umsetzung als vollendet zu betrachten, und nachdem das Oel von der wässerigen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter getrennt ist, läfst es sich durch Schütteln mit Quecksilber bis zur hellgelben Farbe vom freien Jod reinigen.

Bei einer Elementaranalyse dieses Körpers, deren Resultate in Betreff des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes sich kaum einfach deuten liefsen, zeigte sich jedoch, dafs das so behandelte Product noch keine reine Substanz repräsentirte, da in der zur Aufnahme des Verbrennungswassers dienenden, mit Schwefelsäure gefüllten Perlenröhre kleine, deutlich erkennbare Mengen Quecksilberjodid ansublimirt waren. Es handelte sich zunächst also darum, das in dem Oele gelöste Jodquecksilber zu entfernen, und das gelingt leicht durch Schütteln mit Schwefelwasserstoffwasser, welches sich mit dem Quecksilberjodid zu Schwefelquecksilber und Jodwasserstoff umsetzt. Das erstere wird von dem Oel nicht aufgenommen, der letztere durch Waschen mit Wasser entfernt.

Viel schneller noch und einfacher erzielt man die vollkommene Reinigung des direct gewonnenen von Jod gefärbten Oeles durch Schütteln desselben mit Schwefelwasserstoffwasser,



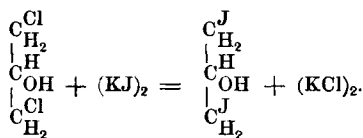
wobei Schwefel ausgeschieden wird, den das Oel nicht auflöst. Zugleich schließt diese Methode noch den Vortheil in sich, daß auch die letzten Spuren des Dichlorhydrins, welche fast immer dem Producte anhängen, vom Wasser gelöst und bei genügendem Auswaschen vollständig entfernt werden. Es genügt, das vom Wasser getrennte Oel zur Entfernung der letzten Spuren Schwefel noch durch Asbest zu filtriren und über Chlorcalcium zu trocknen, um ein vollständig reines Präparat zu erhalten, dessen Analysen folgende Resultate ergaben :

0,8144 Grm. Substanz lieferten 1,2 Jodsilber, entsprechend 80,6 pC. Jod.
 0,4462 Grm. Substanz ferner ergaben bei der Verbrennung 0,19 Kohlensäure, entsprechend 11,6 pC. Kohlenstoff, und 0,099 Wasser, entsprechend 2,5 pC. Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Zusammensetzung des *Dijodhydrins*, wie folgende Uebersicht zeigt :

	Berechnet für $C_3H_6J_2O$	Gefunden
C	11,2	11,6
H	1,9	2,5
J	81,08	80,6.

Die Einwirkung des Jodkaliums auf das Dichlorhydrin unter den oben beschriebenen Umständen besteht also in einem einfachen Austausch der Jod- und Chloratome nach der Gleichung :



Das Dijodhydrin ist ein schwach gelb gefärbtes dickflüssiges Oel von dem specifischen Gewicht 2,4 bei 15° C. — Beim Erkalten auf 16 bis 20° unter 0 erstarrt es zu einer festen farblosen krystallinischen Masse.

Es kann nicht unzersetzt destillirt werden, sondern erleidet schon beim Erhitzen auf 70 bis 76° eine Zersetzung, in Folge deren dicke Joddämpfe auftreten, während sich zugleich der Geruch nach Acrolein in penetranter Weise zu erkennen giebt.



Von Kalilauge scheint es in der Kälte nicht, oder nur höchst langsam, angegriffen zu werden, beim Erhitzen aber verschwindet es allmähig unter Entwicklung eines feinen ätherartigen Geruchs. Rauchende Salpetersäure scheidet sofort Jodkrystalle ab, während concentrirte oder verdünnte Salpetersäure erst in höherer Temperatur die gleiche Zersetzung bewirken. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt zuerst eine Rothfärbung, dann aber eine Abscheidung von Jodkrystallen.

Von concentrirter wässeriger Ammoniaklösung wird das Oel beim Erwärmen leicht gelöst, und die Lösung hinterläßt beim Eindampfen neben Jodammonium ein schwer krystallisirbares, hygroscopisches jodwasserstoffsäures Salz, dessen Base mit Glycidamin identisch zu sein scheint. — Alkoholische Ammoniaklösung bewirkt dieselbe Umsetzung.

Für die Darstellung und Untersuchung der Zersetzungsproducte, welche das Dijodhydrin beim Erhitzen auf höhere Temperatur liefert, hatte Herr Dr. N a h m m a c h e r, ehe wir die oben beschriebene Reinigung mit Schwefelwasserstoff gefunden hatten, durch einfaches Schütteln mit Quecksilber vom ausgeschiedenen Jod befreites Material verwendet, welches, wie oben gezeigt wurde, immer Jodquecksilber und Dichlorhydrin enthält. Später wurde der Versuch mit vollkommen reinem Material in kleinerem Mafstabe wiederholt und dabei gefunden, dafs die genannten Verunreinigungen kaum eine Trübung der Reaction bedingen. Der ganze Unterschied bestand darin, dafs im ersten Fall das als Verunreinigung vorhandene Dichlorhydrin nach wiederholter Fractionirung unverändert erhalten wurde.

Erhitzt man *Dijodhydrin*, so beginnt, wie schon erwähnt, die Zersetzung etwa bei 70° C., indem Joddämpfe und Acroleingeruch auftreten; bei fortgesetzter Steigerung der Temperatur werden die Joddämpfe stärker und es verdichtet sich in der Vorlage eine braun gefärbte ölige Flüssigkeit, auf welcher



eine wässerige Schicht in nicht unbedeutender Menge schwimmt. In der Retorte bleibt Kohle zurück. — Das Destillat wird durch Schütteln mit Quecksilber vollkommen entfärbt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium von Neuem der Destillation unterworfen, giebt es zuerst reichliche Acroleindämpfe aus, dann aber, sobald die Temperatur auf 80° C. gesteigert wird, treten wieder Joddämpfe auf, es folgen später die bei gewechselter Vorlage zeitweise verschwundenen Acroleindämpfe von Neuem, und schliesslich ist der Verlauf der ganzen Reaction fast genau der nämliche, wie bei der ersten Destillation; namentlich ist wiederum eine nicht unbeträchtliche Menge von Wasser gebildet. Das Destillat, durch Quecksilber vom ausgeschiedenen Jod befreit und durch Chlorcalcium entwässert, zeigt bei wiederholter Fractionirung genau dasselbe Verhalten, und dieselben Erscheinungen konnten, immer in derselben Weise wiederkehrend, im einen Fall bis zur zehnten, in einem andern Fall bis zur zwölften Rectification beobachtet werden. Der einzige Unterschied war der, dafs bei jeder folgenden Destillation die Joddämpfe erst in höherer Temperatur auftraten und sich zuletzt, wo sie bedeutend geringer wurden, erst über 100° C. zeigten.

Aus diesen Thatsachen folgt wohl mit ziemlicher Sicherheit, dafs stets ein Theil des Dijodhydrins unzersetzt mit überdestillirt und dafs jedenfalls längeres Erhitzen zur vollständigen Zersetzung desselben nöthig ist. Wollte man das letztere in einer einzigen Operation, etwa durch anhaltendes Kochen in einem Kolben am Rückflusskühler, auszuführen suchen, so würde unzweifelhaft die grofse Menge ausgeschiedenen Jods, wie das ja auch im zugeschmolzenen Rohr der Fall war, eine weitergehende Zersetzung bewirken. Bei den Manipulationen aber, die oben beschrieben wurden, ist natürlich der Verlust an den Destillationsproducten ein ungemein bedeutender. In der That wurde, obgleich eine beträchtliche Menge Dijodhydrin



zu diesen Versuchen verwendet war, schliesslich eine so geringe Menge Zersetzungsproducte erhalten, dass an eine eingehendere Untersuchung nicht zu denken war, zumal dieselben bei erneuter Rectification nirgends constanten Siedepunkt zu erkennen gaben. Nachdem man durch gelindes Erwärmen das Acrolein, das übrigens schliesslich nur noch in geringen Mengen aufgetreten war, entfernt hatte, fing das schwach gelb gefärbte Oel gegen 90° C. an zu siedend, und ging nun, während das Thermometer ununterbrochen und fast ganz regelmässig stieg, langsam über, bei 140° C. etwa hörte die Destillation auf, und nur in dem Fall, in welchem Dichlorhydrin enthaltendes Dijodhydrin angewendet wurde, blieb ein höher siedender Rückstand, der leicht als reines Dichlorhydrin erkannt werden konnte.

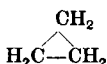
Dem Geruch nach erinnert das durch nochmalige Destillation gereinigte Product an Jodallyl und Allylalkohol: allein Sicheres darüber behaupten zu wollen wäre gegenwärtig verfrüht, so dass es immer noch zweifelhaft gelassen werden muss, ob nicht doch der Isoallylalkohol, der von dem ringförmig gebundenen sechswerthigen Kohlenstoffkern C_3 derivirt, bei der Zersetzung des Dijodhydrins gebildet wird. Jedenfalls ist durch diese Untersuchungen über die Darstellung und Reinigung des Dijodhydrins der einfachste Weg vorgezeichnet, auf welchem diese interessante Frage zur endgültigen Entscheidung gebracht werden kann; und die darauf bezüglichen Versuche beabsichtige ich, in nächster Zeit wieder aufnehmen zu lassen.

Anhangsweise möchte ich hier erwähnen, dass ich Herrn Dr. Nahmacher veranlasste, noch eine andere Versuchsreihe anzustellen, welche zu einem Derivat der geschlossenen Kette C_3 zu führen hoffen liefs. — Die von Carius*)

*) Diese Annalen **101**, 74.



beschriebene, aus der sogenannten Trichlorphenomalsäure gebildete sogenannte Phenaconsäure nämlich sollte, wenn sie wirklich die ihr von Carius zugeschriebene Zusammensetzung und Molecularformel besitzt, durch Abspaltung der drei Carboxylgruppen zu dem bis jetzt noch unbekannten Propylen von der Structur :



führen. Allein obwohl eine lange Reihe von Operationen auf's Genaueste nach Carius' Vorschrift (diese *Annalen* **142**, 122) ausgeführt wurde, gelang es nicht, auch *nur ein einziges Mal* erkennbare Spuren von sogenannter Trichlorphenomalsäure zu erhalten. Mit diesen Versuchen war Dr. Nahmacher noch beschäftigt, als die Mittheilung von Carius (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 928), dafs seine Phenaconsäure Nichts weiter als Fumarsäure sei, ihn veranlafste, seine Bemühungen in dieser Richtung aufzugeben.

III. Einwirkung von Ammoniak auf Dichlorhydrin.

Ueber die Einwirkung von Ammoniakgas auf *Dibromhydrin* für sich und in ammoniakalischer Lösung liegen aus dem Jahre 1857 Mittheilungen von Berthelot und Luca vor, die jedoch mancherlei auffallende Angaben enthalten, so dafs eine genaue Wiederholung dieser Untersuchungen wünschenswerth erscheinen mußte. Ich habe daher Herrn Dr. Nahmacher veranlaßt, von dem bequemer zu beschaffenden Dichlorhydrin ausgehend, die Einwirkung von wässriger und alkoholischer Ammoniaklösung auf dieses näher zu studiren.

Wenn man Dichlorhydrin mit alkoholischer Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohre auf 105° C. im Salzbad



erhitzt, so tritt schon nach kurzer Zeit Umsetzung ein, die sich durch die Bildung einer mehr oder weniger krystallinischen Ausscheidung zu erkennen giebt, aber der Verlauf der Reaction ist ein wesentlich verschiedener, je nachdem eine stärkere oder schwächere Ammoniaklösung zur Einwirkung kommt; und dem entsprechend scheinen es auch verschiedene Mengen Ammoniak zu sein, welche bei der Reaction vom Dichlorhydrin in Anspruch genommen werden. — Bei Anwendung einer concentrirten alkoholischen Ammoniaklösung wird neben Salmiak hauptsächlich ein amorpher gallertartiger Körper gebildet, den wir *Chlorhydrinimid* nennen. Bei Anwendung verdünnter Lösungen entsteht dagegen, entsprechend der abnehmenden Concentration, immer weniger von diesem, und es bilden sich, gleichfalls neben Salmiak, wie es scheint, salzsaure Salze verschiedener organischer Basen, die als hygroskopische Krystallmassen beim Eindampfen der alkoholischen Lösungen erhalten werden.

Chlorhydrinimid.

Was die Darstellung dieses Körpers anbetrifft, so fanden wir nach einer Reihe von Versuchen am zweckmässigsten und ergiebigsten, wenn man gerade auf vier Molecule Dichlorhydrin neun Molecule Ammoniak in etwa 4-procentiger alkoholischer Lösung anwendet. Werden 10 Grm. Dichlorhydrin mit 80 CC. einer 3,9-procentigen absolut alkoholischen Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 105° im Kochsalzbad erhitzt, so scheidet sich nach einiger Zeit in dem Rohre neben Salmiakkrystallen eine amorphe, gallertartige Masse in immer mehr und mehr zunehmender Menge ab.

Nach circa 14-stündigem Erhitzen kann die Umsetzung als vollendet betrachtet werden; das Rohr zeigt beim Oeffnen keinen Druck, der Ammoniakgeruch ist verschwunden und



die von den ausgeschiedenen Massen abgegossene Lösung giebt mit neuem Ammoniak keine Reaction mehr. Letztere Lösung eingedampft hinterläßt geringe Mengen einer hygroskopischen Masse, die, wie es scheint, eine Base enthält, welche mit dem später zu beschreibenden Glycidamin identisch ist. Bei normal verlaufener Reaction ist die Quantität dieses salzsauren Glycidamins jedoch fast verschwindend.

Die also neben Salmiak ausgeschiedene, weisse, amorphe Masse versuchten wir durch Auswaschen mit Wasser vom ersteren zu trennen; jedoch zeigte sich, daß das Auswaschen mit Wasser mit enormen Schwierigkeiten verbunden ist; denn wenn man Mengen von 15 bis 20 Grm. 5 bis 6 Tage lang ununterbrochen mit kaltem Wasser ausgewaschen hat, so zeigt das ablaufende Waschwasser doch noch immer deutliche Reaction auf Chlorammonium, so daß es eben bei größeren Quantitäten kaum möglich zu sein scheint, diese frei von den letzten Spuren des anhängenden Salmiaks zu erhalten. Nur mit kleineren Quantitäten von 1 bis 2 Grm. gelingt es, innerhalb einiger Tage das Reinigen zu beenden.

Kocht man mit Wasser oder wäscht man mit heissem Wasser aus, so quillt die Masse in überraschender Weise immer mehr auf und bildet zuletzt eine ganz durchsichtige, im Wasser kaum mehr erkennbare Gallerte derart, daß man dann 10 bis 12 Grm., selbst bei Anwendung der Bunsen'schen Saugpumpe, kaum mehr auf einem großen Trichter zu bewältigen im Stande ist.

Die mit der von Chlorammonium vollständig gereinigten Substanz ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

0,23 Grm. Substanz lieferten 0,195 Chlorsilber, entsprechend 20,8 pC. Chlor.

0,328 Grm. Substanz ergaben ferner 0,497 Kohlensäure, entsprechend 41,3 pC. Kohlenstoff, 0,253 Wasser, entsprechend 8,1 pC. Wasserstoff.

0,3754 Grm. Substanz ergaben endlich 45,6 CC. N bei 10° und 727,7 MM. Druck, entsprechend 11,4 pC. Stickstoff.



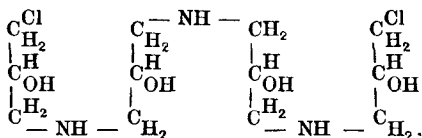
Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	41,3	41,3
H_{27}	7,7	8,1
N_3	12,0	11,4
Cl_2	20,9	20,8
O_4	—	—

Theoretisch läßt sich der Körper, der auf den ersten Blick sehr complicirt zusammengesetzt erscheint, höchst einfach ableiten; er derivirt von 4 Moleculen Dichlorhydrin, aus welchen 6 Chloratome ausgeschieden sind, an deren Stelle, unter gleichzeitiger Bildung von 6 Moleculen Salmiak, drei zweiwerthige Imidgruppen, welche die Verbindung der vier Chlorhydrinreste vermitteln, getreten sind. Die Entstehung des *Chlorhydrinimids*, wie wir die Verbindung am einfachsten benennen zu dürfen glauben, entspricht also der folgenden Gleichung :



und die sich hiernach ableitende Structurformel für dasselbe ist in dem nachstehenden Schema ausgedrückt :



Das Chlorhydrinimid ist eine weiße amorphe, in Wasser, Alkohol, Aether und selbst in concentrirten Säuren vollkommen unlösliche Masse. Auch beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure erleidet es keine Veränderung, und eben so wenig übt kochendes Königswasser eine zersetzende Wirkung aus.

Chromsäure und übermangansaures Kali dagegen lösen beim Erwärmen das Chlorhydrinimid bald auf und scheinen es dabei vollkommen zu zersetzen. — Kochende, selbst concentrirte



Kalilauge ist ohne Einwirkung, beim Schmelzen mit Kalihydrat aber erfolgt Zerstörung unter Ammoniakentwicklung.

Das Chlorhydrinimid scheint identisch zu sein mit der von Reboul*) aus einfach-chlorwasserstoffsauerm Glycid-äther beim Behandeln mit alkoholischer Ammoniaklösung erhaltenen Verbindung, und entspricht auch wahrscheinlich dem von Berthelot und Luca erhaltenen bromhaltigen Product, für welche diese Chemiker aus ihren Analysen die Formel $C_6H_{12}BrNO_2$ abgeleitet haben.

Beim Trocknen im Luftbad bis zu einer Temperatur von 100° C. schwindet es seinem Volumen nach mehr und mehr und bleibt zuletzt als eine unverhältnißmäfsig geringe Menge einer gesinterten Masse zurück, die fein gepulvert, beim Zusammenkommen mit Wasser in der Kälte langsam, in der Wärme schnell wieder zu einer enormen Gallerte aufquillt. Im getrockneten Zustande scheint es, namentlich in noch nicht ganz gereinigter Form, hygroskopisch zu sein; denn an feuchter Luft quillt es auch von selbst allmähig auf.

Durch Erhitzen auf höhere Temperatur wird das Chlorhydrinimid unter Verkohlung zersetzt, wobei neben einem Sublimat von Salmiak eine schmierige braune Masse von charakteristischem Geruch und alkalischer Reaction als Destillationsproduct erhalten wird. Es scheint hierbei jedoch in Folge der Gegenwart von Chlor zunächst ein chlorwasserstoffsaueres Salz einer flüchtigen Base erzeugt zu werden, welches in der höheren Temperatur selbst weiter zersetzt wird und so erst in secundärer Reaction die Entstehung des Salmiaks bedingt. Daher schien es für die Darstellung der trockenen Destillationsproducte, deren Untersuchung natürlich großes Interesse

*) Diese Annalen Suppl. I, 224.



versprechen mußte, vortheilhaft, bei der Destillation so viel Kalkhydrat dem Chlorhydrinimid beizumischen, als zur Bindung des Chlorgehaltes erforderlich ist. Allein im Großen läßt sich auch so nicht die Destillation mit günstigem Erfolg durchführen, da die Zersetzungsproducte, wenn sie durch erhitzte Schichten streichen, eine fast vollkommene Verkohlung erleiden.

Am besten kommt man noch zum Ziel, wenn Mengen von je einem Gramm mit einem halben Gramm Kalkhydrat gemengt in hinten zugeschmolzenen Verbrennungsröhren, deren vorderer Theil zum Verdichtungssparäthen ausgezogen wird, der Zersetzung unterworfen werden. Aus etwa fünfzehn solcher Röhren wurde eine nicht unansehnliche Menge braun-gefärbten Oeles erhalten, das nach einigem Stehen an der Luft mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt wurde; dabei zeigte sich jedoch, daß der größte Theil des Oeles nicht basischer Natur ist, sondern aus einem harzartigen Körper besteht, der von Salzsäure nicht gelöst wird. Aus dem erhaltenen salzsauren Salz, das man durch Filtration seiner Lösung und Umkrystallisiren so weit als möglich gereinigt hatte, scheidet Kali ein in Kali unlösliches Oel ab, welches einen stark alkaloidischen, lebhaft an *Nicotin* erinnernden Geruch besitzt. Dasselbe von neuem in Chlorwasserstoffsäure gelöst, läßt beim Versetzen mit Platinchlorid ein in kleinen gelbrothen Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz fallen. Versuche, durch Umkrystallisiren dasselbe zu reinigen, welche den größten Theil des Materials in Anspruch nahmen, ergaben, daß das Platindoppelsalz beim Kochen mit Wasser zersetzt wird, indem sich Platinsalmiak und ein gelber, pulverförmiger, sehr platinreicher Körper bildet, dessen Analyse weiter unten erwähnt werden soll. Leider gelang es nicht, den interessanten basischen Körper, der bei der trockenen Destillation des Chlorhydrinimids



entsteht (wahrscheinlich besteht er aus mehreren Basen), in solchem Zustand der Reinheit zu erhalten, daß Elementaranalysen Erfolg versprechen konnten.

Einige mit dem Platinsalz durch Erhitzen in einem kurzen Verbrennungsröhrchen im Sauerstoffstrom ausgeführte Platinbestimmungen ergaben :

I. 0,2088 Grm. Substanz gaben 0,0468 Pt = 22,4 pC. Pt.

II. 0,6116 Grm. Substanz gaben 0,1313 Pt = 21,4 pC. Pt.

Es folgert sich daraus eine ziemlich complicirte Zusammensetzung für die Base, etwa :



deren Platindoppelsalz 21,50 pC. Platin verlangt.

Aus der von diesem Platindoppelsalz abfiltrirten Mutterlauge wird durch Zusatz von Alkohol und Aether ein feinpulveriges goldgelbes Salz abgeschieden, bei dessen Analysen folgende Resultate erhalten wurden :

I. 0,5349 Grm. Substanz gaben 0,3576 Pt = 66,8 pC. Pt.

II. 0,3112 Grm. Substanz gaben 0,2149 Pt = 67,7 pC. Pt.

Dieses letztere Salz scheint identisch zu sein mit einem gleich aussehenden, welches man aus der wässerigen Lösung des ersten Platindoppelsalzes durch anhaltendes Kochen erhält, wenn die nach dem Abfiltriren des beim Eindampfen entstandenen Platinsalmiaks bleibende Lösung mit Alkohol und Aether versetzt wird. Das so erhaltene Salz ergab :

0,924 Grm. Substanz gaben 0,653 Pt = 70,0 pC. Pt.

Eingehendere Untersuchungen dieser interessanten Zerstellungsproducte mußten aus Mangel an Material unterbleiben, doch werden dieselben im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Das *Chlorhydrinimid* ist wegen seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften, namentlich wegen seiner großen Beständigkeit den gewöhnlichen Reagentien gegenüber, und wegen der auffallenden Veränderlichkeit seiner Form, eine

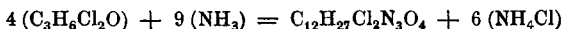


höchst bemerkenswerthe Verbindung : die erste auf künstliche Weise dargestellte stickstoffhaltige Substanz, die mit den natürlichen, complicirter zusammengesetzten Stickstoffverbindungen, dem unlöslichen Eiweiss, der Hornsubstanz u. s. w. manche Analogie zeigt.

Wie schon oben erwähnt wurde ist das Chlorhydrinimid *nicht immer* das Product der Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf Dichlorhydrin, sondern nur bei bestimmten Concentrationen dieser Lösung wird es in reichlicher Menge erhalten. Es geht dieses, wie auch die That- sache, dafs genau 9 Mol. Ammoniak dabei 4 Mol. Dichlorhydrin umsetzen, aus den folgenden quantitativen Versuchen, die aus einer grossen Reihe derartiger Bestimmungen ausgewählt sind, hervor :

- I. Bei Anwendung von 10 Grm. Dichlorhydrin und 74 CC. einer 3,9 procentigen *) alkoholischen Ammoniaklösung wurden erhalten 6,5 *Chlorhydrinimid*.
- II. 10 Grm. Dichlorhydrin mit 100 CC. einer 3 procentigen Ammoniaklösung ergaben 5,6 *Chlorhydrinimid*.
- III. 10 Grm. Dichlorhydrin mit 120 CC. einer 2,5 procentigen Ammoniaklösung lieferten 5,0 *Chlorhydrinimid*.
- IV. 24 Grm. Dichlorhydrin mit 100 CC. einer 3,9 procentigen Ammoniaklösung ergaben nur 8,0 *Chlorhydrinimid*.

Nach der Gleichung :



berechnen sich theoretisch 6,7 Grm. Chlorhydrinimid als Product aus 10 Grm. Dichlorhydrin, also fast genau die im Versuch I erhaltene Menge.

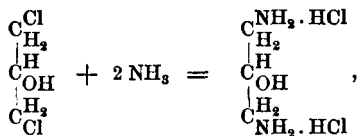
Wenn der Gehalt der alkoholischen Ammoniaklösung unter 1 bis 1,5 pC. NH_3 sinkt **), so hört die Bildung von

*) D. h. 100 CC. der alkoholischen Lösung 3,9 Grm. NH_3 enthaltend.

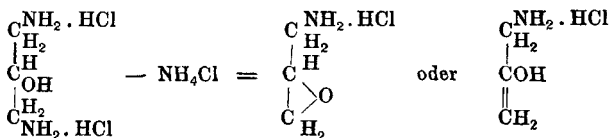
**) Damit erklärt sich denn auch sehr einfach die Angabe von Ber-



Chlorhydrinimid ganz auf. Es scheiden sich dann beim Erhitzen nur Krystallisationen von Salmiak aus, während in der Lösung neben noch gelöst gebliebenem Salmiak die salzsauren Salze zweier neuen Basen enthalten sind. — Die eine dieser Basen scheint auf ganz normale Weise der folgenden Gleichung gemäß entstanden :



also *Diamidohydrin* zu sein, während die zweite, wir nennen sie *Glycidamin*, aus dem salzsauren Salz der ersteren unter Salmiakausscheidung nach einem der folgenden Schemata entstanden ist :



Das salzsaure *Diamidohydrin*, $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$, kann nicht direct aus der vom ausgeschiedenen Salmiak durch Filtration getrennten alkoholischen Lösung durch Abdampfen oder Eindunsten erhalten werden; denn nimmt man dieses vor, so scheidet sich ununterbrochen von Neuem Salmiak aus, nach dessen jeweiliger Entfernung zuletzt eine syrupartige Masse hinterbleibt, die allmählig breiig erstarrt, in der aber auch immer noch Salmiakkrystalle deutlich nachzuweisen sind. Zieht man diese Masse wiederum mit absolutem Alkohol aus

thelot und Luca (a. a. O.), beim Einleiten von NH_3 -Gas in alkoholische Dibromhydrinlösung die unlösliche Verbindung *nicht* erhalten zu haben. Ihre Ansicht jedoch, „die Bildung dieser Substanz scheine für die Einwirkung von NH_3 auf Dibromhydrin *nicht wesentlich* zu sein“, dürfte durch die oben beschriebenen Versuche in ihre richtigen Grenzen gewiesen sein.



und dampft die Lösung ein, so wiederholt sich dieselbe Erscheinung; dabei aber färbt sich nun, je öfter das Auflösen und Eindampfen wiederholt wird, die Anfangs ganz farblose Substanz mehr und mehr braun, und schliesslich erhält man nur bedeutend verunreinigtes Glycidaminsalz. — Leichter gelingt die Darstellung des *Platindoppelsalzes* des Diamidohydrins, wenn man die filtrirte und durch Stehen über Schwefelsäure vom freien Ammoniak befreite alkoholische Lösung mit Platinchlorid fractionirt fällt; die zweiten und dritten Fractionen wurden zur Analyse gewählt, sie enthielten jedoch immer noch geringe Mengen von Platinsalmiak, wie folgende Analysen zeigen :

- I. 0,6108 Grm. gaben 0,2424 = 39,6 pC. Pt.
 - II. 0,3054 Grm. gaben 0,1233 = 40,3 pC. Pt.
 - III. 0,5854 Grm. gaben 0,2334 = 39,8 pC. Pt.
- Die Formel $C_3H_{10}N_2O$, 2 HCl, $PtCl_4$ verlangt 39,3 pC. Pt.

Bei einer anderen Darstellung wurde die direct erhaltene alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, der bleibende Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt und die nun erhaltene filtrirte Lösung mit Platinchlorid gefällt; das nicht weiter gereinigte Doppelsalz führte bei der Platinbestimmung zu folgenden Zahlen :

- I. 0,6680 Grm. hinterliessen 0,259 = 38,8 pC. Pt.
- II. 0,5430 Grm. hinterliessen 0,211 = 38,8 pC. Pt.

Der um 0,5 pC. zu niedrig gefundene Platingehalt beweist, dafs in der so dargestellten Substanz nicht unbeträchtliche Mengen des Glycidamin-Platinsalzes, welches 35,4 pC. Pt enthält, eingemengt waren.

Eine große Reihe von Versuchen, welche bezwecken sollten, aus diesen Platinverbindungen durch Umkrystallisiren, oder durch Auflösen in Wasser und fractionirtes Fälen mit Alkohol und Aether reinere Präparate zu gewinnen, die dem



berechneten Platingehalt näher liegende Zahlen ergäben, führte nicht zu dem gewünschten Resultate. Und darum wurde vor der Hand auf die Ausführung von Elementaranalysen verzichtet, zumal dieselben den erhaltenen Platinbestimmungen gegenüber keinen weiteren Aufschluss versprechen konnten. — Erst als die hier zu beschreibenden Versuche ihrem Abschlufs nahe waren, fand ich einen Weg, der zu gestatten scheint, sowohl das salzsaure Diamidohydrin, wie auch das salzsaure Glycidamin im Zustand vollkommener Reinheit abzuscheiden. Wenn man nämlich die beim Erhitzen von Dichlorhydrin mit schwacher alkoholischer NH_3 -Lösung erhaltene Flüssigkeit durch Stehenlassen über Schwefelsäure vom überschüssigen Ammoniak befreit hat und nun nach und nach mit wasserfreiem Aether versetzt, so wird zuerst aller noch gelöste Salmiak, sodann das Diamidohydrinsalz und erst zuletzt das salzsaure Glycidamin ausgeschieden. Durch wiederholte Fällung mit kleinen Aethermengen kann man also wenigstens einzelne Parteen der beiden letzteren Salze rein erhalten. — Sind die von vornherein angewandten Materialien nicht ganz wasserfrei gewesen, oder war irgendwie zur Wasseraufnahme Gelegenheit gegeben, so sind die nach Entfernung des Salmiaks erfolgenden Ausscheidungen stets von syrupöser Consistenz. Man gießt dann jedesmal die ätherisch-alkoholischen Flüssigkeiten ab, löst die in dem Gefäfs zurückgebliebenen Syrupe in wenig Wasser, versetzt mit Platinchlorid und fällt aus diesen Lösungen die Platinverbindungen mit Alkohol und Aether. — Ist es dagegen gelungen, bei den verschiedenen Operationen jede Spur von Feuchtigkeit auszuschliessen, so erhält man auch die Ausscheidungen des Diamidohydrin- und des Glycidaminsalzes im krystallisirten Zustand und zwar in Form von schönen glänzenden durchsichtigen Nadeln und Säulen, letztere meist kreuzweise übereinander gelagert. Nur einmal



ist es mir bis jetzt trotz öfterer Wiederholung des Versuches geglückt, das letztere in der That zu erreichen, und das in dieser Versuchsreihe erhaltene Material habe ich zur Elementaranalyse benutzt. Ich versetzte die alkoholische Lösung jedesmal mit so viel Aether, dafs eine starke Trübung entstand, liefs stehen, bis Krystallisation erfolgte und die Flüssigkeit wieder klar geworden war, sammelte die ausgeschiedenen Krystalle und führte dieselben in Platinverbindungen über, während die abgegossenen Lösungen von Neuem wieder mit Aether versetzt wurden. — Aus der vierten fractionirten Fällung erhielt ich ein Platindoppelsalz mit 39,2 pC. Pt und dieses ergab bei der Elementaranalyse die folgenden Resultate :

0,572 Grm. lieferten 0,1485 CO_2 und 0,132 H_2O , also 0,040 = 7,00 pC. C und 0,0146 = 2,55 pC. H.

Die Formel $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$, 2 HCl, PtCl_4 verlangt 7,15 pC. C, 2,37 pC. H und 39,3 pC. Pt.

Das salzsaure Glycidamin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, HCl, ist eben so, wie das entsprechende Diamidohydrinsalz, ein ungemein hygroskopischer Körper, den wir nur bei vollständigem Abschlufs von Wasser durch Füllen mit Aether aus seiner alkoholischen Lösung in deutlich ausgebildeten Krystallen erhalten konnten; doch scheint es eine gröfsere Beständigkeit zu besitzen, in so fern es wiederholtes Eindampfen seiner wässerigen sowohl wie alkoholischen Lösung, ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden, verträgt. Herr Dr. N a h m m a c h e r hat den Platingehalt seiner Platindoppelverbindung, welche aus der wiederholt eingedampften oben beschriebenen alkoholischen Lösung des salzsauren Diamidohydrins dargestellt war, zum öfteren bestimmt. Aus den vielen derartigen Analysen führe ich die folgenden an :

I. 0,531 Grm. gaben 0,189 = 35,5 pC. Pt.

II. 0,6457 Grm. gaben 0,226 = 35,1 pC. Pt.



III. 0,646 Grm. gaben 0,226 = 34,9 pC. Pt.

IV. 0,764 Grm. gaben 0,268 = 35,0 pC. Pt.

Ganz rein waren diese Platinsalze entschieden sämmtlich *nicht*, denn sie wurden aus, wie schon oben erwähnt, stark braun gefärbten Lösungen gefällt. Darum wurde auch von ihrer elementaranalytischen Untersuchung Abstand genommen. — Neuerdings aber habe ich ein solches Platinsalz, das ich aus dem mittelst Aether aus der nicht eingedampften alkoholischen Lösung abgeschiedenen salzsauren Salz dargestellt hatte, genauer untersucht und dabei folgende Resultate erhalten :

I. 0,351 Grm. gaben 0,125 = 35,61 pC. Pt.

II. 0,421 Grm. gaben 0,203 CO₂ und 0,120 H₂O, also 0,0553 = 13,3 pC. C und 0,0133 = 3,16 pC. H.

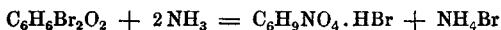
	Berechnet für 2 (C ₃ H ₇ NO . HCl) . PtCl ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	13,6	—	13,3
H	2,8	—	3,16
Pt	35,4	35,61	—

Wenn die im Vorstehenden gegebenen Daten auch wohl keinen Zweifel mehr über die Einwirkung schwacher alkoholischer Ammoniaklösungen auf Dichlorhydrin gestatten, so beabsichtige ich doch in der nächsten Zeit eine eingehendere Untersuchung der beiden interessanten Basen wieder aufnehmen zu lassen, besonders aus dem Grunde, weil ähnliche sauerstoffhaltige Aminbasen, über deren Constitution wir uns sichere Vorstellungen machen können, bis jetzt noch wenig studirt sind.

Was die von Berthelot und Luca (a. a. O.) unter dem Namen von *Glyceramin* beschriebene Verbindung anbelangt, welche diese Chemiker aus dem Dibromhydrin erhalten haben, so bin ich überzeugt, dafs dieselbe Glycidamin ist, und schliesse mich der von Kolbe schon vor Jahren in seinem



Lehrbuch I, S. 844 ausgesprochenen Ansicht an, daß die von Berthelot und Luca ausgeführte Platinbestimmung, die nur 33,3 pC. ergab, als unrichtig einem Verlust bei der Bestimmung zugeschrieben werden muß. Man braucht nur die von den genannten Chemikern gegebene Formel (mit den alten Aequivalentzeichen, vgl. diese Annalen **101**, 74) :



anzusehen, um deren *Unwahrscheinlichkeit* für die Reaction in einer Lösung von *wasserfreiem Alkohol sofort* zu erkennen.

Auch durch Einwirkung von wässriger Ammoniaklösung wird die nämliche Umsetzung des Dichlorhydrins in zugeschnmolzenen Röhren bewirkt. Nur ist dann die Trennung der organischen Salze vom Salmiak mittelst fractionirter Fällung durch Aether erst dadurch möglich, daß man nach dem Eindunsten der wässrigen Lösung den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht. Die aus dieser Lösung durch Aether erhaltenen fractionirten Fällungen zeigen in den aus ihnen dargestellten Platindoppelsalzen ähnliche Verhältnisse, wie sie oben beschrieben wurden.

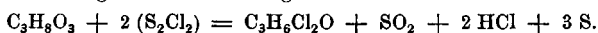
IV. Ueber die Darstellung des Dichlorhydrins.

Die empfehlenswertheste Darstellungsmethode des Dichlorhydrins ist unzweifelhaft die von Carius*) herrührende : durch Behandeln von Glycerin mit Chlorschwefel, insofern sie leicht und einfach gestattet, gröfsere Mengen in vollkommen reinem Zustand zu erhalten. Da von Carius keine näheren Angaben über diese Reaction vorliegen, so theile ich im Folgenden die von mir in Gemeinschaft mit Kölver und Nahmacher gemachten Erfahrungen kurz mit. — Man

*) Diese Annalen **122**, 73.



wendet am zweckmäßigsten Glycerin an, welches so weit eingedampft ist, daß sein Kochpunkt bei 195° C. liegt. Um von diesem Material 1 Gewichtstheil vollständig zu zersetzen, fanden wir auf dem Wege des Versuchs etwa 2½ Gewichtstheile Chlorschwefel erforderlich; diese Mengen entsprechen ziemlich genau dem Verhältniß von 1 Mol. Glycerin auf 2 Mol. Chlorschwefel (S₂Cl₂), so daß die Umsetzung theoretisch in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



Jedoch *glatt* nach diesem Schema verläuft die Reaction *nie*, sondern es bilden sich stets, wie das auch Carius schon angegeben hat, schwefelhaltige Nebenproducte, durch deren Entstehung ein Verlust für die Ausbeute an Dichlorhydrin bedingt ist, während die Menge des sich ausscheidenden Schwefels, wie wir in einer Reihe quantitativer Versuche feststellen konnten, fast genau mit der Berechnung nach obenstehender Gleichung übereinstimmt.

In einen geräumigen etwa 2 Liter haltenden Kolben, der mit einem aufsteigenden Abzugsrohr verbunden ist, bringt man 800 Grm. bis zur angegebenen Concentration eingedampften Glycerins und trägt in denselben nach und nach 2 Kilogramm. Chlorschwefel ein, während unter fortwährendem starkem Umschütteln in einem Kochsalzbade erhitzt wird. Nach 7 bis 8 Stunden ist die Reaction beendet, und nun ist es von Vortheil, nach Entfernung des Kühlrohrs noch etwa eine Stunde lang stark zu erhitzen, um die vorhandene schweflige Säure und Salzsäure zu verjagen. — Nach dem Erkalten setzt man der breiartig erstarrten Masse etwa das doppelte bis dreifache Volum Aether zu, filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel, zieht im Wasserbade den Aether ab und unterwirft die zurückbleibende Masse der Destillation über freiem Feuer. Schütteln des vom Schwefel getrennten



rohen Products mit kohlensaurem Kali, wie es von Carius vorgeschrieben wurde, ist überflüssig, da sich bei der weiteren Destillation durch Zersetzung der schwefelhaltigen Nebenproducte stets von Neuem schweflige Säure entwickelt. Schon nach dreimaliger Rectification erhält man nicht unbedeutende Mengen vollständig reinen wasserhellen, bei 178° (uncorrigirt) siedenden Dichlorhydrins. Die dabei immer noch nicht ganz verschwundenen schwefelhaltigen Nebenproducte werden als höher siedende Fractionen erhalten, welche sich beim Erkalten rosafarben trüben, während sich bei ihrer erneuten Destillation neben Dichlorhydrin geringe Mengen niedriger (140 bis 170° C.) siedender Flüssigkeiten bilden. Die letzteren haben wir bis jetzt noch nicht weiter untersucht. Zuletzt bleibt eine ganz dicke theerartige Masse als Destillationsrückstand, aus welcher nach einigem Stehen wieder neue Mengen von Dichlorhydrin erhalten werden können. — Im Ganzen betrug bei unseren Operationen, die nie bis zum letzten Effect fortgesetzt wurden, die Ausbeute aus 800 Grm. Glycerin und 2 Kilogrm. Chlorschwefel keinmal weniger als 700 Grm. vollkommen reinen Dichlorhydrins.



Ueber die Anwendbarkeit des periodischen
Gesetzes bei den Ceritmetallen;
eine Erwiderung *) von *D. Mendelejeff*.

(Eingelaufen den 19. April 1873.)

Die periodische Abhängigkeit der Atomgewichte der Elemente von deren Eigenschaften muß auch bei den seltenen Metallen angewandt werden, um denselben entsprechenden Platz unter den übrigen Elementen anzuweisen und zugleich die allgemeine Gültigkeit des Gesetzes prüfen zu können. In einer vorhergehenden Abhandlung **) habe ich über eine derartige Anwendung des neuen Gesetzes berichtet. Wäre das Gesetz kein allgemeines und böte es nicht den Schlüssel zur Erledigung der Fragen über Elemente, so wäre ich dabei auf Hindernisse gestossen und hätte Ausnahmen (*corps à sérier*) zulassen müssen, was bei strengen Naturgesetzen nicht sein darf. Doch hat nichts Derartiges stattgefunden. Im Gegentheil, bei allen Elementen hat das Gesetz Anwendung gefunden, was einen überzeugenden Beweis von dessen Richtigkeit liefert. Um zu einer solchen Uebereinstimmung zu gelangen, mußten zwar bei einigen Elementen die bisher angenommenen **Atomgewichte** abgeändert werden; doch war eine Abänderung bei keinem von den genügend bekannten Elementen, für welche die Atomgewichte als genau festgestellt anzunehmen sind, von Nöthen; sie betraf, was sehr wichtig ist,

*) Siehe Rammelsberg, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 84.

) Eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand ist in diesen Annalen Suppl. **8, 133 zu finden. Vordem sind dieselben Begriffe in mehreren Abhandlungen im Russ. Chem. Journal und in meinen „Grundzügen der Chemie“ entwickelt worden.



blofs einige wenig untersuchte Elemente, bezüglich welcher das Gesetz bestimmte Antwort auf die zu erledigenden Fragen gegeben hat. Die durch das periodische Gesetz hervorgerufenen Aenderungen an den Atomgewichten waren um so eher zulässig, als bei Feststellung der üblichen Atomgewichte vieler seltenen Elemente keine genügenden Beweisgründe vorhanden gewesen waren. So mußten im Sinne des periodischen Gesetzes die Atomgewichte von In, Ur, Th, Ce, La, Di, Yt, Er abgeändert werden. Das neue Atomgewicht von In fand eine weitere Bestätigung in der von Bunsen und mir bestimmten specifischen Wärme. Für Th ist schon früher (Delafontaine, Chydenius) die aus dem periodischen Gesetze folgende Oxydformel ThO^2 vorgeschlagen worden. Dem Uranoxyd habe ich die Formel UrO^3 gegeben; unlängst hat Rammelsberg bezüglich des Urans meiner Beweisführung beigestimmt (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 1003). Gegenwärtig (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 84) spricht sich derselbe Kenner seltener Metalle gegen die von mir vorgeschlagenen Abänderungen an den Atomgewichten von Cerium *), Didym und Lanthan aus. Da ich Rammelsberg's Deutung der bezüglichen Thatsachen für ungenügend und zum Theil letzteren nicht entsprechend halte, da derselbe auf kein anderes Mittel als das von mir befolgte Verfahren, um die das Cerium betreffenden Thatsachen mit dem periodischen Gesetz in Uebereinstimmung zu bringen, hinweist, und da ich das periodische Gesetz für wahr halte, so erwidere ich Rammelsberg, indem ich alle seine Beweise und Bemerkungen ohne Ausnahme einer näheren Betrachtung unterwerfe **).

*) Bull. de l'Acad. de St. Pé. 1870, 445 und diese Annalen a. a. O.

**) Ich erlaube mir zu bemerken, daß H. Rose kein abgeändertes Atomgewicht vorgeschlagen hat. In der von Rammelsberg



Rammelsberg bespricht zur Widerlegung des von mir angenommenen Atomgewichts von Cerium (138) die Zusammensetzung der Ceroxydsalze. Seiner Meinung nach muß man beim neuen Atomgewicht aufser dem Oxydul Ce^2O^3 und dem Oxyd CeO^2 , nicht blofs ein intermediäres Oxyd $\text{Ce}^5\text{O}^3 = \text{Ce}^2\text{O}^3, 3 \text{CeO}^2$ (d. h. Ce^5O^6 , wenn $\text{Ce} = 92$), sondern auch eine höhere Oxydationsstufe $\text{Ce}^{10}\text{O}^{21}$ (früher Ce^5O^7) annehmen, was die Möglichkeit meiner Annahme, nach welcher Ce in die IV. Gruppe, mit der höchsten Oxydationsstufe RO^2 gehört, ausschließt. Zu solchen Schlüssen gelangt Rammelsberg, indem er die Analysen zweier von ihm untersuchten Salze discutirt (Pogg. Ann. **108**, 45 und 58). Streng genommen genügen diese Thatsachen nicht; doch hoffe ich selbst an den zwei angeführten Beispielen nachzuweisen, dafs Rammelsberg's Data besser durch andere und einfachere Formeln, welche vollkommen mit dem abgeänderten Atomgewicht übereinstimmen, ausgedrückt werden können. Was die übrigen Cersalze anbelangt, so widersprechen dieselben auch nach Rammelsberg nicht meinen Ansichten. Das Oxyd Ce^5O^3 nimmt Rammelsberg in dem braunrothen (sechsgliedrigen), gut krystallisirenden schwefelsauren Salze an, welches sich beim Verdunsten einer Lösung von Ceroxyd CeO^2 in überschüssiger Schwefelsäure ausscheidet. Bezüglich dieses Salzes ist zu bemerken, dafs es als Salz eines schwach basischen Oxyds, ähnlich den Wismuthoxydsalzen u. s. w., von Wasser in Ueberschufs besonders beim Erwärmen zer-

citirten Fußnote (H. Rose, analyt. Chemie, 6. Aufl., I, 219) ist nicht vom Atomgewicht des Ceriums die Rede, sondern es wird die bis auf Marignac (1848) üblich gewesene Bezeichnung der höchsten Oxydationsstufe (Ce^3O^4 wenn $\text{Ce} = 92$ oder CeO^2 wenn $\text{Ce} = 138$) als Ceroxyd, nicht als Ceroxyduloxyd, wie Rammelsberg dieselbe noch gegenwärtig nennt, wieder aufgenommen. Die Oxydationsstufe CeO^2 ($\text{Ce} = 138$) nenne auch ich Oxyd.



setzt wird, wobei ein basisches Salz entsteht; bei gelindem Erwärmen bildet sich theilweise Oxydulsalz, -wie aus dem Gehalt an Ceroxydul in dem aus Ceroxyd bereiteten Salz zu ersehen ist. Folglich läßt sich das erwähnte Salz nicht vollkommen rein darstellen, was ferner bestätigt wird: durch die mangelnde Uebereinstimmung in den analytischen Daten von Herrmann (Journal für praktische Chemie **30**, 184 und **92**, 113), Zschiesche (daselbst **107**, 82 bis 86) und Rammelsberg; dadurch, daß Rammelsberg's Formel weniger SO^3 (33,9 pC.) verlangt, als die Analyse ergeben hat (36,4), was er durch die Unmöglichkeit Spuren überschüssiger Schwefelsäure zu entfernen erklärt; schliesslich durch die diesem Salze von verschiedenen Forschern zu verschiedenen Zeiten gegebenen nicht übereinstimmenden Formeln; nämlich

bei Annahme des Oxyds als ($\text{Ce} = 92$)

Ce^2O^3	Ce^5O^6	
(Herrmann, 1843)	(Rammelsberg, 1859)	
$\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3, 9 \text{H}^2\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} 3 \text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \end{array} \right\} 18 \text{H}^2\text{O}$	
Ce^6O^7	Ce^7O^8	Ce^5O^6
(Herrmann, 1865)	Zschiesche, 1869)	(Rammelsberg, 1873)
$\left. \begin{array}{l} 4 \text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \\ 2 \text{H}^2(\text{SO}^4) \end{array} \right\} 25 \text{H}^2\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} 5 \text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \\ \text{H}^2(\text{SO}^4) \end{array} \right\} 26 \text{H}^2\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} 3 \text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \end{array} \right\} 21 \text{H}^2\text{O}.$

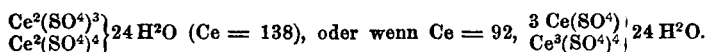
Nur die erste der angeführten Formeln ist bei Annahme des neuen Atomgewichts unmöglich ($\text{Ce} = 138$), da sie einem höheren Oxyde, als CeO^2 entspricht; die übrigen sind wenn auch möglich, doch ihrer Complicirtheit halber wenig wahrscheinlich, mag man $\text{Ce} = 92$ oder 138 annehmen. Um die richtige Zusammensetzung des Salzes aufzufinden, will ich blofs Rammelsberg's eigene Data in Betracht ziehen; ausserdem sind dieselben vollständiger und stimmen besser untereinander, als die Angaben von Herrmann und Zschiesche. Dabei muß man dem Wunsche, eine genaue



allgemeine Formel aufzufinden entsagen, weil der Krystallwassergehalt nicht bestimmt worden ist, und in dem Salze, wie oben erwähnt, voraussetzlich überschüssige freie Schwefelsäure enthalten sein mufs. Uebrigens handelt es sich nicht darum, sondern um die Zusammensetzung des im Salze enthaltenen Ceriumoxyds, wozu wir bei Rammelsberg genügend Data vorfinden. Er hat nämlich im Jahre 1859 je elf Bestimmungen von CeO^2 und des sich beim Uebergang von 2CeO^2 in das Oxydul Ce^2O^3 entwickelnden Sauerstoffs ausgeführt, sowie im Jahre 1873 sechs Bestimmungen von $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$, eine von CeO^2 und zwei Sauerstoffbestimmungen. Die verhältnismäfsig gröfsten Differenzen sind beim Sauerstoff vorhanden (gefunden 0,81 bis 1,16). Im Mittel hat Rammelsberg 1859 gefunden 39,25 CeO^2 und 0,95 Sauerstoff, 1873 (nach dem schwefelsauren Salze berechnet) 40,03 CeO^2 und 0,98 Sauerstoff. Folglich ist in beiden Fällen das Verhältnifs von $\text{CeO}^2 : \text{O} = 100 : 2,18$; die gegenwärtig gefundenen Werthe sind, da das Salz zur Analyse noch mehr gereinigt worden war, gröfser, als die von 1859. Wäre im besagten Salze alles Ce als CeO^2 enthalten, so berechneten sich auf 100 Th. CeO^2 4,70 Th. Sauerstoff; gefunden ist im Mittel beinahe nur die Hälfte; folglich mufs das Salz das Oxyd $\text{Ce}^4\text{O}^7 = \text{Ce}^2\text{O}^3$, 2 CeO^2 enthalten. Letztere Annahme entspricht am Besten und Einfachsten den Analysen; denn vorausgesetzt, dafs von 40 pC. CeO^2 20 pC. als Ce^2O^3 , die übrigen 20 pC. als CeO^2 enthalten seien, so lassen sich 0,94 pC. oxydirenden Sauerstoffs im Salze berechnen, während 0,97 pC. Sauerstoff im Mittel (0,81 bis 1,16) gefunden worden sind. Folglich ist kein Grund vorhanden, der complicirteren Oxydformel von Rammelsberg $\text{Ce}^5\text{O}^9 = \text{Ce}^2\text{O}^3$, 3 CeO^2 den Vorzug vor Ce^4O^7 zu geben. Ausserdem entspricht letztere auch der Formel, sowie den Daten von Herrmann. Ist einmal die Zusammensetzung des Oxyds $= \text{Ce}^2\text{O}^3$, Ce^2O^4 fest-



gestellt, so ist auch die Zusammensetzung des Salzes, wenn man es für normal hält, in Hinsicht auf den Schwefelsäuregehalt verständlich $\text{Ce}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)^3$, $\text{Ce}^2\text{O}^4(\text{SO}^3)^4$ *). Was den Wassergehalt anbelangt, so muß man sich damit begnügen, daß in den Analysen von 1859 die Differenz bis 100 25,33 ausmacht und daß Zschiesche direct 23,57 pC. Wasser gefunden hat. Diese Zahlen entsprechen am Nächsten der Formel



Doch läßt sich kein strenger Vergleich der gefundenen und berechneten Werthe anstellen, da in dem analysirten Salze überschüssige freie Schwefelsäure anzunehmen ist und dasselbe überhaupt noch eines weiteren Studiums bedarf. Somit widerspricht das erwähnte Salz durchaus nicht dem von mir für Cerium vorgeschlagenen Atomgewichte; im Gegentheil, letztere Annahme führt zu einer einfacheren und wahrscheinlicheren Formel, als die von Rammelsberg.

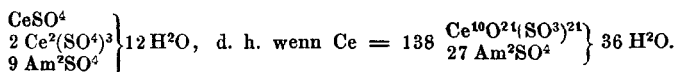
Das zweite Salz, welches nach Rammelsberg mit dem neuen Atomgewicht von Cerium in Widerspruch stehen soll, ist beständiger, krystallisirt in wohlausgebildeten Formen und bietet daher mehr Zuverlässigkeit was Reinheit anlangt. In Folge dessen läßt sich an diesem Salze am Besten die Richtigkeit der alten oder neuen Anschauungsweise prüfen; um so mehr, als gerade die Zusammensetzung dieses Salzes, wenn Rammelsberg's Formel die richtige ist, meinen Ansichten widerspricht. Dasselbe wird beim Mischen einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxyd mit Am^2SO^4 erhalten. Beim Eindampfen scheidet sich ein gelbes, krystallinisch körniges, schwerlösliches **), und ein orangeröthes, gut krystallisiren-

*) Uebrigens lassen sich die Analysen, was den Schwefelsäuregehalt anbelangt, am Besten durch die Formel $\text{Ce}(\text{SO}^4)^2$, $6 \text{H}^2\text{O}$ wiedergeben, welche 36,5 pC. SO^3 verlangt (gefunden 36,4).

**) Nach Rammelsberg $2(\text{CeSO}^4)$, $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$, $4(\text{Am}^2\text{SO}^4)$, $4 \text{H}^2\text{O}$



des Salz aus; letzteres hat nach Rammelsberg folgende Zusammensetzung ($Ce = 92$) :



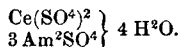
Diese Zusammensetzung ist beim neuen Atomgewicht nicht blofs der Complicirtheit halber unwahrscheinlich, sondern ganz unmöglich, weil sie zu einem noch höheren Oxyde, $Ce^{10}O^{21}$, als die höchst mögliche Oxydationsstufe CeO^2 führt. Eben in Folge dieser Oxydformel spricht sich Rammelsberg gegen $Ce = 138$ aus. Doch wollen wir sehen, in wie weit er berechtigt ist, die Zusammensetzung seines Doppelsalzes durch die jedenfalls complicirte Formel, welche er giebt, auszudrücken.

Zuerst wollen wir die Formel des im besagten Salze enthaltenen Oxyds bestimmen; letzteres ist von Rammelsberg 1859 und 1873 untersucht worden. Erst sind im Mittel aus vier Analysen 21,84 CeO^2 und aus zwei Analysen 1,28 Sauerstoff erhalten worden; gegenwärtig hat Rammelsberg 36,34 $Ce^2(SO^4)^3$ (resp. 21,91 CeO^2) gefunden. Im Mittel sind also

($Ce = 92$). Die Mitteldifferenz zwischen den gefundenen und berechneten Werthen $= \pm 0,57$. Folgende Formel $3(Am^2SO^4)$, $2(CeS^2O^8)$, $3H^2O$ ($Ce = 138$) drückt die Zusammensetzung dieses Salzes genauer aus; denn die Mitteldifferenz zwischen den berechneten und gefundenen Werthen beträgt $\pm 0,28$, und es stellt sich ein einfaches Verhältnifs dieses Salzes zum orangerothem heraus. Beide unterscheiden sich von einander darin, dafs in dem einen ein H^2O mehr ist, in dem anderen $Ce(SO^4)^2$, d. h. das orangerothe enthält im Verhältnifs zum gelben Salze doppelt so viel Am^2SO^4 ; das gelbe ist schwerer löslich, weil es mehr $Ce(SO^4)^2$ enthält. Uebrigens könnten möglicherweise letzteres wie das orangerothe Doppelsalz und das schwefelsaure Ceroxyd nicht $3H^2O$, sondern $4H^2O$ enthalten. In Rammelsberg's Analysen wird der Wassergehalt als aus dem Rest berechnet angeführt (5,43 pC.). Die Formel mit $4H^2O$ verlangt 6,38 pC., mit $3H^2O$ 4,87 pC. Wasser; folglich können blofs weitere Untersuchungen über diese Frage entscheiden.



21,85 CeO^2 gefunden, was 1,03 Sauerstoff beim Uebergang von 2 CeO^2 in Ce^2O^3 entspricht; da die gefundene Sauerstoffmenge 1,28 pC. betragen hat, so ist alles Cerium im Salze als CeO^2 enthalten. Die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Werthe $1,28 - 1,03 = 0,25$ pC. liegt im Bereiche möglicher Versuchsfehler. In der That ist die Zahl 1,28 als Mittel zweier Beobachtungen erhalten worden (Pogg. Ann. **108**, 59); in anderen Fällen, wo eine gröfsere Anzahl Beobachtungen vorliegt, sind die Differenzen zwischen den extremen Werthen noch gröfser: 0,35 (S. 49, elf Beobachtungen), 0,51 (S. 51, fünf Beobachtungen), 0,43 (S. 52, acht Beobachtungen), 0,52 (S. 56, acht Beobachtungen). Daraus folgt, dafs wir für das Oxyd keine andere Zusammensetzung anzunehmen berechtigt sind, als CeO^2 ; wenn aber das Salz nur CeO^2 enthält, so ist die Zusammensetzung eine sehr einfache:



Diese Formel *) entspricht vollkommen Rammelsberg's analytischen Daten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Mittel aus Rammelsberg's Analysen	Ce = 92; berechnet nach Rammelsberg's Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CeSO}^4 \\ 2 \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \\ 9 \text{Am}^2\text{SO}^4 \end{array} \right\} 12 \text{H}^2\text{O}$	Differenz der berechneten und gefundenen Werthe	Ce = 138; berechnet nach Mendelejeff's Formel $\left. \begin{array}{l} \text{Ce}(\text{SO}^4)^2 \\ 3 \text{Am}^2\text{SO}^4 \end{array} \right\} 4 \text{H}^2\text{O}$	Differenz der berechneten und gefundenen Werthe
Am^2O	19,17	18,45	+ 0,72	19,55	— 0,38
SO^3	50,01	50,47	— 0,46	50,13	+ 0,12
CeO^2	21,85	22,34	— 0,49	21,30	+ 0,55
H^2O	8,97 **)	8,52	+ 0,20	9,02 ***)	— 0,05
			Mit. = $\pm 0,47$		Mit. = $\pm 0,27$

*) Nicht die Formel mit $3 \text{H}^2\text{O}$, von welcher Rammelsberg spricht (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 86).

**) Aus der Differenz berechnet.

***) Im Exsiccator über Schwefelsäure entweichen 6,7 pC. Wasser, d. h. genau $3 \text{H}^2\text{O}$ von den vorhandenen $4 \text{H}^2\text{O}$.



Aus der angeführten Tabelle erhellt, daß meine Formel nicht bloß einfacher ist, sondern auch um das Doppelte genauer der Analyse, als die von Rammelsberg, entspricht. Man wird in dieser Ueberzeugung noch dadurch bestärkt, daß Ceroxydsalze im Allgemeinen von Wasser zersetzt werden, man daher in aus Wasser umkrystallisirtem Salze mehr CeO^2 erwarten darf, als der Rechnung entspricht, und nicht weniger, wie von Rammelsberg im Vergleich mit seiner Formel gefunden worden ist. Desgleichen ist eher ein geringer Verlust bei der Ammoniakbestimmung zu erwarten und kein Ueberschufs, welchen Rammelsberg nach seiner Formel zuläfst; um so mehr, als jede von den drei angeführten Analysen mehr Ammoniak ergeben hat, als Rammelsberg's Formel entspricht. Mit einem Worte, das erwähnte Doppelsalz, welches Rammelsberg als Hauptstütze zur Widerlegung meiner Ausichten dient, spricht eher zu Gunsten von CeO^2 als zu Gunsten eines hypothetischen Oxyds (Ce^2O^3 bei $\text{Ce} = 92$ oder Ce^4O^9 wenn $\text{Ce} = 138$), dessen Existenz bei der früheren Anschauungsweise, die Rammelsberg noch gegenwärtig zu seiner Formel geführt hat, vorausgesetzt wurde. Ich bin überzeugt, daß Rammelsberg meine Formel, zu welcher er selbst bei richtiger Vorstellung über das Ceratomgewicht gelangt wäre, annehmen wird *).

Außerdem ist kein Salz mit einem höheren Oxyde als CeO^2 bekannt; folglich muß das Oxyd Ce^2O^3 ($\text{Ce} = 92$), oder

*) Nimmt man für Ce das Atomgewicht 140 an, welches nach dem periodischen Gesetze besser als 138 ersterem entspricht (diese Annalen Suppl. 8, Tab. I und II, S. 187), so stimmt meine Formel noch mehr mit Rammelsberg's Analysen überein; die berechneten Werthe sind nämlich 19,50 Am^2O , 50,00 SO^3 , 21,50 CeO^2 und 9,00 H^2O , was einen Mittelfehler von $\pm 0,18$ pC. giebt. Ich setze voraus, daß die Fähigkeit dieses Salzes, gut zu krystallisiren, ein geeignetes Mittel bieten wird, um reines Cerium darzustellen und dessen Atomgewicht zu bestimmen.



Ce^4O^9 ($\text{Ce} = 138$), welches früher von Berzelius, Herrmann u. A. und gegenwärtig noch von Rammelsberg angenommen worden ist, als fictives, nicht existirendes betrachtet werden. Somit gehören alle bekannten Cersalze zu folgenden drei Classen :

I. *Oxydulsalze*, Ce^2X^6 oder CeX^3 ; sie sind farblos, wenn keine anderen gefärbten Oxyde zugegen sind; wirken nicht oxydirend, wenn sie keine Beimengung oxydirender Agentien enthalten; entsprechen dem Oxydul Ce^2O^3 (früher CeO). Viele einfache ($\text{Ce}^2[\text{SO}^4]^3 + 4$ bis $9 \text{H}^2\text{O}$; $\text{Ce}^2[\text{NO}^3]^6, 12\text{H}^2\text{O}$), sowie Doppelsalze ($\text{Ce}^2\text{R}^3[\text{NO}^3]^{12}, 24\text{H}^2\text{O}^*$), wo $\text{R} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Mn}$; $\text{CeK}[\text{SO}^4]^2\text{H}^2\text{O}^{**}$), $\text{CeK}^3[\text{SO}^4]^3^{***}$) und andere) sind gut studirt und deren Zusammensetzung unzweifelhaft.

II. *Oxyduloxysalze*, Ce^2X^6 , Ce^2X^8 , d. h. Ce^2X^7 und vielleicht noch Ce^3X^8 ; andere Formen sind nicht mit Sicherheit bekannt. Diese Salze bilden den Uebergang von der ersten zur dritten Classe und entstehen aus letzteren Salzen unter Sauerstoffentwicklung. Hierher gehört das oben erwähnte Salz $\text{Ce}^4(\text{SO}^4)^7, 24\text{H}^2\text{O}$.

III. *Oxydsalze*, Ce^2X^8 oder CeX^4 , entsprechen dem Oxyde CeO^2 (früher Ce^3O^4), sind gelb oder orangeroth gefärbt, unbeständig, gehen unter Zersetzung in Salze der zweiten Classe über; wirken oxydirend, wobei Salze der ersten Classe entstehen; werden oft von Wasser unter Bildung basischer Salze $\text{Ce}^2\text{O}^3\text{X}^2$ und anderer, da CeO^2 eine

*) Zu diesem Typus gehören ausgezeichnet krystallisirende Salze, welche in der Krystallisationsfähigkeit den Alaunen gleichkommen.

**) Die Zusammensetzung dieses Salzes gleich Alaun ohne Wasser; das entsprechende Tl- und Na-Salz enthält eben so viel Wasser, das Ammoniumsalz 3 bis 4 aq.

***) Dieses Salz entspricht dem vorhergehenden, in welchem 1 aq durch K^2SO^4 ersetzt ist, wie in dem Salz $\text{ZnSO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ ein H^2O durch K^2SO^4 vertreten sein kann.



schwache Basis ist, zersetzt. Viele Salze sind unzweifelhaft : das gelbe Salz von Herrmann und Rammelsberg $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$, das gelbe Ammoniumdoppelsalz $\text{Ce}(\text{SO}_4)_4, 3\text{Am}^2\text{SO}_4, n\text{aq.}$, das oben erwähnte leichter lösliche orange-rothe Salz und andere.

Somit könnte die Frage über die complicirte Zusammensetzung der Cersalze, welche von früheren Forschern und mit ihnen von Rammelsberg angenommen wird, als gelöst betrachtet werden. Zu den oben erwähnten Typen gehören alle von Rammelsberg u. A. studirten Cerverbindungen.

Nachdem Rammelsberg im größten Theil seiner Abhandlung Betrachtungen über die Zusammensetzung der erwähnten Salze mitgetheilt hat, macht er am Ende derselben noch Bemerkungen zweifacher Art gegen das von mir abgeänderte Atomgewicht des Ceriums. Erstens soll gezeigt werden, daß der von mir dem Cerium angewiesene Platz (in der achten Reihe, Gruppe IV des periodischen Systems) nicht dessen Analogieen entspricht. Diese Bemerkungen lassen voraussetzen, daß Rammelsberg im Allgemeinen mit dem System nach dem periodischen Gesetze einverstanden ist, was ich für viel wichtiger, als die einzelnen Details halte, und daß nach Widerlegung meiner Ansicht dem Cerium im System ein mehr entsprechender Platz angewiesen werden würde; doch läßt Rammelsberg letzteren Punkt unbeantwortet und mit dem alten Atomgewicht findet Cerium im System keinen Platz (diese Annalen Suppl. 8). Folglich müssen alle folgenden Erwiderungen Rammelsberg's von vorn herein als unsicher erscheinen, was sich denn auch bei genauer Betrachtung derselben herausstellt. Rammelsberg bemerkt, daß das Ceriumoxyd CeO_2 *), obgleich in eine Gruppe mit $\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ gestellt, sich von denselben in so fern unter-

*) Vgl. diese Annalen Suppl. 8, 189.



scheidet, als es freies Chlor aus Chlorwasserstoff entwickelt. Es läßt sich darauf erwidern, daß auch in der Gruppe Al^2O^3 , In^2O^3 , Tl^2O^3 , oder SiO^2 , SnO^2 , PbO^2 bloß je ein Glied als Hyperoxyd reagirt. Bekannterweise wirkt H^2TeO^4 oxydirend auf Chlorwasserstoff ein; sollte denn darauf hin die Analogie zwischen H^2SO^4 und H^2TeO^4 verneint werden? Eine Hauptstütze von der Richtigkeit meiner Meinung sehe ich in der folgerechten Aenderung der Eigenschaften in der Reihe:

TiO^2 , ZrO^2 , CeO^2 , LaO^2 , ThO^2 (IV. Gruppe, paare Reihen).

Die zwei ersten Bioxyde sind Säuren, die zwei letzteren Basen, in der Mitte steht CeO^2 . Welche sind aber die Eigenschaften eines zwischen schwachen Säuren einerseits und schwachen Basen andererseits stehenden Oxyds? Jedermann wird antworten: die eines Hyperoxyds, Zersetzung von Chlorwasserstoff unter Chlorentwicklung. TiO^2 , ZrO^2 sind als saure Oxyde auf Chlorwasserstoff ohne Einwirkung, während LaO^2 und ThO^2 Salze der einzigen Oxydationsstufe liefern. Folglich muß CeO^2 Chlor aus Chlorwasserstoff entwickeln, weil es eine wenig energische Base von großem Sauerstoffgehalt ist, und derselben eine niedere, beständigere Oxydationsstufe mit deutlicher basischen Eigenschaften entspricht. Dieses wird noch deutlicher, wenn wir annehmen, daß CeCl^4 sich bilde, daß letztere Verbindung aber noch unbeständiger sei, als CuCl^2 , TlCl^3 , PtCl^4 , dabei aber wie diese eine beständigere, niedere Verbindung CeCl^3 , welche dem Oxydul entspricht, gebe; dem ähnlich entwickeln Mn^2O^3 und MnO^2 Chlor aus Salzsäure, wobei Oxydulsalz entsteht *). Außerdem weist Rammelsberg darauf hin, daß LaCl^4 nicht flüchtig sei, im Widerspruch mit den übrigen RCl^4 ; dagegen genügt, daran

*) Es läßt sich ein beständigeres CeF^4 voraussetzen, wie MnF^6 ; dasselbe wird wahrscheinlich ähnliche Doppelsalze wie Zr, Th liefern.



zu erinnern, daß SiF^4 gasförmig ist, während die übrigen bekannten RF^4 , z. B. ZrF^4 , nicht flüchtig sind. Was die Bemerkung, daß LaO^2 , Ce^2O^3 Salmiak zersetzen, was die übrigen Oxyde R^2O^3 , RO^2 nicht thun, anbelangt, so verweise ich zur Antwort auf die Geschichte des Berylliums und auf S. 172 dieser Annalen Suppl. 8.

Die Bemerkungen zweiter Art betreffen den Isomorphismus der Ceritmetalle. Rammelsberg bringt wieder die Frage über den Isomorphismus des Didymoxyds mit Cadmiumoxyd und des Ceroxyds mit Magneteisenstein (Di^2O^3 , CdO ; CeO^2 , Fe^3O^4) in Anregung und verneint daraufhin die Möglichkeit, dem Didymoxyd die Formel Di^2O^3 , sowie dem Ceroxyd CeO^2 zu geben, oder fordert entgegengesetzten Falls für Zinnober die Formel Hg^2S^3 . Dagegen genügt, an von Vielen und auch von Rammelsberg beobachtete Thatsachen zu erinnern. Noch vor einem Jahre hat er selbst (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 18) den Isomorphismus von FeNb^2O^6 , FeWO^4 , Ta^2O^5 , WO^3 , TiO^3 hervorgehoben und es ist zu verwundern, daß er nicht damals abgeänderte Atomgewichte für die angeführten Elemente, sowie für deren Analoge verlangt hat. Ueber den Isomorphismus verschieden constituirter Verbindungen sind schon früher von Laurent, Dana, Marignac Beispiele gegeben. Ich will nur an den Isomorphismus von ZnO und Al^2O^3 , CaCO^3 , KNO^3 und K^2ZrF^6 (Marignac, Ann. chim. phys. [3] 60), oder von R^2ZrF^6 , R^2NbOF^5 und $\text{R}^2\text{WO}^2\text{F}^4$ erinnern. Die bis jetzt bekannten Thatsachen zeigen schon, daß Isomorphismus entweder bei vollkommen gleichartiger Zusammensetzung auftritt, oder bei gleicher Atomenanzahl und ähnlicher chemischer Form sowie übereinstimmenden Eigenschaften der in den Verbindungen enthaltenen Elemente, oder bei einiger entfernter Aehnlichkeit oder Aequivalenz, jedoch beständig bei aus analogen Elementen bestehenden Verbindungen. Giebt man dem Ceroxyd die Formel Ce^2O^4 , so stellt sich einige



Aehnlichkeit mit dem Magneteisenstein heraus *). Dieselbe reguläre Krystallform besitzten auch Cu^2O , MgO , NiO ; dennoch liegt kein Grund vor, letzteren Oxyden die Formel des Magneteisensteins zu geben. Vergleicht man die Formeln $\text{Di}^2(\text{SO}^4)^3$, $8\text{H}^2\text{O}$, $\text{Cd}^3(\text{SO}^4)^3$, $8\text{H}^2\text{O}$, so sehen wir dieselbe Aehnlichkeit, wie zwischen Ce^2O^4 und Fe^3O^4 . Im rhomboëdrischen System ist bei Al^2O^3 die Endfläche zur Pyramide unter einem Winkel von $118^\circ, 49'$ geneigt, bei ZnO unter $118^\circ, 7'$; trotzdem hat noch Niemand an den Formeln dieser Oxyde gezweifelt. Wer aber wird behaupten, daß das Ceroyd in der That das Moleculargewicht CeO^2 und nicht Ce^2O^{2u} besitze? In den isomorphen Salzen CaCO^3 und K^2ZrF^6 sind $\text{Ca}-\text{K}^2$ und O^3-F^6 einander äquivalent; weshalb sollte denn zwischen den äquivalenten Mengen Di^2-Cd^3 , welche H^6 entsprechen, nicht Isomorphismus herrschen können? Ce^2 in CeO^2 ist Fe^3 in Fe^3O^4 auch äquivalent. Ausserdem ist die reguläre Krystallform am Ceriumoxyd nicht genügend genau nachgewiesen (Nordenskiöld), die Zusammensetzung des schwefelsauren Didymoxyds aber hat bis auf Marignac's letzte Untersuchung (Archiv de Sc. phys. et nat. 1873, Mars) zu Zweifeln Anlaß gegeben (siehe Zschiesche, Journal für pract. Chemie **107**, 77). Gegenwärtig ist gezeigt, daß die Cer- und Didymalze mit $\frac{8}{3}$ aq. nicht isomorph sind, dagegen aber die Cer- und Lanthansalze mit 3 aq. Weiter behauptet Rammelsberg, „die Isomorphie der drei Ceritmetalle sei außer Frage“. Dem war bis auf die oben erwähnte Untersuchung von Marignac nicht so; im Gegentheil war diese Isomorphie noch kein Mal genügend bewiesen worden. Es gab früher wohl einen Grund, dieselbe anzunehmen; aber gegenwärtig hat letzterer seine Bedeutung verloren. Es war

*) Dieses Verhältniß entspricht dem Verhältniß von TiO^2 zu WO^3 , oder Ti^3O^6 zu W^2O^6 , oder des Wolframs zum Columbit.



nämlich beobachtet worden (Bunsen, Holtzmann, Rammelsberg), daß die salpetersauren Doppelsalze der Ceritmetalle mit Mg und anderen durch Krystallisirenlassen nicht getrennt werden können. Zugleich wurde angenommen, daß in denselben Ceroxyd und Oxydul enthalten sei. Nun fragt sich, mit welchen von beiden Oxyden Didym und Lanthanoxyd isomorph seien? Zschiesche hat nachgewiesen, daß die erwähnten Doppelsalze Oxydulsalze (v. Lang) mit einer *Beimengung* von Oxydsalzen seien. Gegenwärtig spricht sich Rammelsberg (a. a. O.) auch dahin aus; man könnte weiter voraussetzen, daß in den Salzen auch *Beimengungen* von Di und La enthalten seien. Ich kann denken, daß Didym- und Lanthanoxyd zum wenigsten einander nicht vollkommen isomorph seien, weil ich durch Umkrystallisiren des salpetersauren Lanthanammondoppelsalzes Lanthan von Didym trennen können; das Didym bleibt in den Mutterlaugen. Dasselbe findet statt, wenn man nach Mosander La und Di als schwefelsaure Salze trennt. Wenn sich dabei in einem bestimmten Momente Salze, welche Di und La gleichzeitig enthalten, bilden, so haben wir oben schon eine analoge Erscheinung angeführt, nämlich gemischte Ceroxydul-Ceroxydsalze. Ich nehme an, daß Didymoxyd (oder Lanthanoxyd) Ce^2O^3 analog zusammengesetzt sei, dagegen Lanthanoxyd (oder Didymoxyd) CeO^2 entspreche. Wenn man daher gemischte Ceroxydulceroxydsalze zuläßt, muß man auch gemischte Salze von Didym- und Lanthanoxyd für möglich halten *). Die letzten oben er-

*) Bezüglich der Frage über Isomorphismus dürfen bei unseren gegenwärtigen Kenntnissen die gewichtigen und geistreichen Betrachtungen Laurent's (Méthodes de Chimie) nicht unbemerkt bleiben. Marignac's Untersuchungen über die Fluordoppelsalze, sowie Wyroubow's über die Ferridcyanalze geben die Richtung, in welcher derartige Fragen weiter auszuarbeiten sind, an. Solche Arbeiten sind im Interesse der Molecularmechanik fester chemischer Verbindungen sehr zu wünschen.



wähten Untersuchungen Marignac's, welche nach Ram-
melsberg's Abhandlung erschienen sind, geben Grund zu
behaupten, daß Ceroxydul mit Lanthan- und Didymoxyd in der
That isomorph seien, d. h. daß die entsprechenden Salze der-
selben, besonders die complicirten Doppelverbindungen von
äquivalenter Zusammensetzung sind und in übereinstimmenden
Krystallformen oft auftreten, wenn auch in den einfacheren
Salzen nicht immer Isomorphismus stattfindet. Leider hat
Marignac nicht versucht, gemischte Krystalle zu erhalten,
welche die einzig sichere Garantie von vollständigem Isomor-
phismus bieten. Der Umstand, daß die entsprechenden Salze
gleiche Mengen Krystallwasser und anderer Salze (PtCl_4 ,
 NH_4NO_3) binden, beweist noch nicht völligen Isomorphismus;
denn in dieser Beziehung können Salze sehr verschieden zu-
sammengesetzter Oxyde einander gleichen. So enthalten z. B.
die Nitrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, ebenso wie $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$,
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ äquivalente Mengen Wasser,
nämlich 3 H_2O auf je ein NO_3 . Gegenwärtig ist es unbekannt,
ob dabei die Krystallform erhalten bleibt oder nicht; einiger
Grund ist vorhanden, anzunehmen, daß Isomorphismus statt-
finden kann bei verschiedener Zusammensetzung der Oxyde
und gleichem Krystallwassergehalt, da, wie oben gezeigt wor-
den ist, verschieden zusammengesetzte, aber einander äqui-
valente Mengen oft isomorph sind.

Der Isomorphismus muß voraussetzlich nicht nur durch
äquivalente Zusammensetzung, sondern auch durch den chemi-
schen Charakter der enthaltenen Oxyde bedingt sein. So
können entsprechende Salze von ZnO und Al_2O_3 einander
isomorph sein, weil letztere Oxyde obgleich von ungleicher
Zusammensetzung ähnliches chemisches Verhalten in ihren
Reactionen zeigen. Dasselbe Verhältniß tritt bei Ceroxydul,
Didym- und Lanthanoxyd auf; deshalb ist auch bei letzteren
trotz ungleicher Zusammensetzung der Oxyde Isomorphismus



denkbar. Ausserdem werden in den erwähnten Untersuchungen Marignac's neue Thatsachen bezüglich der Zusammensetzung von Doppelsalzen mitgetheilt, welche zeigen, dass die Ceritmetalle Verbindungen anderer Art, als die übrigen bekannten Oxyde RO liefern; so enthalten z. B. die Platindoppelsalze $3PtCl^4$ auf $4RCl$ 36 aq. und nicht $PtCl^4RCl^2$ 6 bis 8 aq. Diese Thatsachen werden erst dann im rechten Lichte aufgefasst werden können, wenn die Zusammensetzung der Platindoppelsalze solcher Oxyde, wie Al^2O^3 , Fe^2O^3 , ZrO^2 und dergleichen mehr bekannt sein wird. Um in den Ceritoxiden eine besondere, selbstständige Classe deutlicher, anders als RO zusammengesetzter Basen zu erblicken, genügt es, daran zu erinnern, dass alle drei Ceritmetalle mit Alkalinitraten leicht Doppelsalze geben, wozu, wie ich bei unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Versuchen mich zu überzeugen Gelegenheit gehabt habe, weder MgO , noch Al^2O^3 , CoO , ZnO *) befähigt sind. Bis jetzt sind blofs schwach-basische Oxyde von den Formen R^2O^3 und RO^2 gut bekannt; giebt man aber den Ceritmetallen in Uebereinstimmung mit dem periodischen Gesetze die von mir vorgeschlagenen Atomgewichte, so stehen für erstere bei den angeführten Oxydformeln deutliche Basen zu erwarten. Von besonderem Interesse wäre in dieser Beziehung ein vergleichendes Studium von ThO^2 und von den Oxyden In^2O^3 , Tl^2O^3 als einzige bekannte, deutlich-basische, höhere Oxyde, deren Isomorphismus nicht studirt worden ist.

Ich muß zugleich bemerken, dass das periodische System, indem es dem Cerium einen bestimmten Platz anweist, in Bezug auf Lanthan und Didym zu einigen Zweifeln Anlaß giebt. Mit anderen Worten, es stellt die Zusammensetzung der Oxyde Ce^2O^3 , CeO^2 aufser Zweifel und macht den Umstand sehr wahrscheinlich, dass La- und Di-Oxyd wie Ce^2O^3 und CeO^2

*) Bloß TiO^2 und UO^3 hat mir ein solches Doppelsalz gegeben.



zusammengesetzt seien; doch läßt sich nicht mit Gewißheit behaupten, welches Oxyd Ce^2O^3 entspreche und welches CeO^2 analog zusammengesetzt sei, weil die Bestimmungen der Äquivalentgewichte von Di und La zu Zweifeln führen, welche bloß durch weitere Untersuchungen zu beseitigen sind.

Auf Grund aller dargelegten Betrachtungen muß ich Rammelsberg's Erwiderungen ihre Bedeutung absprechen; ich glaube, daß die von Ihm gelieferten Thatsachen eher zu Gunsten einer Aenderung in dem Atomgewicht von Cerium sprechen, als letztere widerlegen. Somit komme ich zu nachstehenden Schlussfolgerungen:

1) Die periodische Gesetzmäßigkeit führt zu Aenderungen in den Atomgewichten von Ce, Di, La, so daß die Sauerstoffverbindungen dieser Metalle folgende Zusammensetzung haben: Ce^2O^3 , CeO^2 , Di^2O^3 (?), LaO^2 (?).

2) Die von Rammelsberg ausgeführten Analysen lassen sich bei Annahme der neuen Ceroxydformel CeO^2 durch genauere Formeln, als nach der alten Vorstellung wieder geben.

3) Die nach der alten Vorstellung möglichen Ceroxyde, welche mehr Sauerstoff, als CeO^2 enthalten, existiren nicht, z. B. Ce^2O^3 (Ce = 92), welche Ce^4O^9 entspricht, wenn Ce = 138.

4) Die neuen Atomgewichte, Ce = 140 (138 ?), Di = 138 ? und La = 180 ? entsprechen den Analogieen dieser Metalle und bieten die Möglichkeit, die oxydirenden Eigenschaften von CeO^2 zu erklären.

5) Da Fälle von Isomorphismus an ähnlichen aus einer ungleichen Anzahl Atomen bestehenden Körpern (z. B. ZnO und Al^2O^3 , CaCO^3 und K^2ZrF^6 , FeNb^2O^6 und FeWO^4 , NH^4X und KX) bekannt sind, so widerspricht der Isomorphismus von Ce^2O^4 und Fe^3O^4 , oder $\text{Di}^2(\text{SO}^4)^3$, $8\text{H}^2\text{O}$ und $\text{Cd}^3(\text{SO}^4)^3$, $8\text{H}^2\text{O}$ nicht den von mir angenommenen Atomgewichten der Ceritmetalle.



6) Da die Zusammensetzung der Doppelsalze der Ceritmetalle Eigenthümlichkeiten zeigt und keine gemischten Salze derselben untereinander und mit RO-Salzen beobachtet worden sind, so ist deren Isomorphismus mit RO zweifelhaft.

7) Da weder die von mir bestimmte Wärmecapacität des Ceriums, noch die atomanalogen Verhältnisse der Ceroxyde, noch die Zusammensetzung der Cersalze mit dem neuen Atomgewicht von Cerium in Widerspruch stehen; da mit dem neuen Atomgewicht alle dieses Metall betreffenden Thatsachen genauer, einfacher und ohne Annahme einer besonderen hypothetischen Oxydationsform aufgefaßt werden können; da schließlich das neue Atomgewicht von Cerium durch das von mir bemerkte periodische Gesetz, an dessen Genauigkeit kein Grund zu zweifeln vorliegt, hervorgerufen ist: so behaupte ich, daß Rammelsberg keinen Grund gehabt hat, die von mir vorgeschlagenen Aenderungen an den Atomgewichten der Ceritmetalle für nicht annehmbar zu erklären. Man kann gegenwärtig mit vollem Rechte behaupten, daß das alte Atomgewicht des Ceriums durch das neue, von dem periodischen Gesetze vorausgesehene ersetzt werden muß. Außerdem behaupte ich, daß man gegenwärtig keine Betrachtungen über Elemente anstellen darf und kann, ohne das periodische Gesetz zu beachten, eben so wie man bei Erörterungen über zusammengesetzte Körper die Gesetze vom Molecul, von den Substitutionen und von den Grenzen nicht umgehen kann. Diese Grundthesis hat mich denn auch bewogen, Rammelsberg's Erwiderungen einer eingehenderen Analyse zu unterwerfen.

St. Petersburg, März 1873.



Ueber eine zweckmäßige Darstellung von
Aethylen und Aethenbromür;von *E. Erlenmeyer* und *H. Bunte*.

(Hierzu Tafel I.)

Von allen Bildungsweisen des Aethylens scheint die Zersetzung des Alkohols durch Schwefelsäure noch immer am Meisten geeignet für die Darstellung dieses Gases zu sein. Es handelt sich nur darum, das mit dieser Zersetzung verbundene Schäumen so weit zu mäßigen, daß die Masse nicht übersteigt. Im Kleinen läßt sich dies erreichen, wenn man nach Wöhler's Vorschlag *) dem Gemisch von Weingeist und Schwefelsäure so viel Sand zumischt, daß eine dicke kaum flüssige Masse entsteht. Sind nur wenige Liter Gas darzustellen, so ist selbst das Zumischen von Sand nicht erforderlich. Allein für die Darstellung größerer Quantitäten von Aethylen resp. Aethenbromür muß das Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol in solchem Maße vermehrt werden, daß auch der Sand nicht mehr im Stande ist, das Uebersteigen zu verhüten, wenn man nicht unverhältnißmäßig große Entwicklungsgefäße anwendet oder mehrere Apparate für kleinere Quantitäten gleichzeitig in Gang setzt.

Wir haben deshalb die Darstellung im Großen in eine fortlaufende Reihe von Darstellungen im Kleinen verwandelt, indem wir in einem und demselben mittelgroßen Entwicklungsgefäße continuirlich kleine Quantitäten Alkohol und Schwefelsäure der Zersetzung unterwarfen.

Nachdem so ein Verfahren gefunden war, einen ununterbrochenen Strom von Aethylengas zu erzeugen, haben wir

*) Diese Annalen **91**, 127.

auch einen Apparat zusammengestellt, in welchem man das Aethylen möglichst leicht in Aethenbromür zu verwandeln im Stande ist. Da man für die Darstellung von Aethenglycol, von Vinylbromür und Acetylen oft grössere Mengen von Aethenbromür nöthig hat, so wird eine kurze Beschreibung des in Rede stehenden Verfahrens nicht ohne Interesse sein.

Der Apparat für die Darstellung des Aethenbromürs ist aus der beigegebenen Zeichnung (Tafel I, Figur 2) leicht verständlich.

Man bringt zunächst in den Entwicklungskolben K von ungefähr 2 bis 3 Liter Inhalt ein Gemisch von 25 Grm. Alkohol und 150 Grm. Schwefelsäure, welches den Boden desselben bedeckt, sodann in die Woulfe'sche Flasche W₁ Schwefelsäure, in W₂ und W₃ eine wässrige Lösung von rohem Kali oder Natron. Nachdem die Verbindung hergestellt ist, wird der auf einem flachen Sandbad stehende Kolben K mit einer einfachen Bunsen'schen Lampe erhitzt, um Aethylen zu entwickeln und die Luft aus dem Apparat auszutreiben. Während dieser Zeit füllt man die Woulfe'sche Flasche W₄ zu $\frac{2}{3}$ mit Brom und etwas Wasser, verbindet dieselbe einerseits mit dem oberen Ende der schwach aufsteigenden Röhre R, welche durch einen Liebig'schen Kühler geführt ist, andererseits mit der Woulfe'schen Flasche W₅, auf deren Boden sich eine 4 bis 5 Cm. hohe Schicht von Glasscherben befindet und deren übriger Raum bis nahe an die Schulter mit gekörntem Natronkalk gefüllt ist. Man bläst nun durch das Rohr r so viel Luft ein, daß sich das Rohr R zur Hälfte mit Brom füllt. Mittlerweile ist die Aethylenentwicklung im vollsten Gange. Man verbindet nun das untere Ende des Rohrs mit der Woulfe'schen Flasche W₃ und läßt dann aus einer Kugelhahnbürette oder einem hochstehenden, am Boden tubulirten Gefäß, ein Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure, das ohne Abkühlung



dargestellt ist, nachtropfen. Die Entwicklung des Aethylens und die Absorption in dem Rohr R geht regelmässig von Statten und man kann den Apparat längere Zeit ohne Ueberwachung arbeiten lassen. Es versteht sich von selbst, dass die Reinigungsflüssigkeiten in W, bis W_3 von Zeit zu Zeit zu erneuern sind. So oft das in R enthaltene Brom entfärbt, d. h. in Aethenbromür verwandelt ist (oder nur noch schwach gelb erscheint), wird es durch frisches Brom ersetzt.

Es gelingt so mit Leichtigkeit, in sieben Arbeitsstunden 1000 bis 1100 Grm. fast farbloses Aethenbromür darzustellen.

Die Einrichtung des Apparats gestattet durch Wegnahme der Lampe oder Abstellen des Zuflusses von Alkohol und Schwefelsäure die Arbeit in jedem Moment zu unterbrechen und später wieder zu beginnen.

Der Inhalt des Kolbens wird zwar sehr bald schwarz, aber es findet nur ein geringes Schäumen statt, weil sich nur eine relativ geringe Menge des Gemisches in dem Entwicklungsgefäß befindet.

Zur Darstellung von Vinylbromür eignet sich die von A. Semenov, Zeitschrift für Chemie 1864, 140 beschriebene Methode ganz vortrefflich, besonders wenn man sich zur Condensation statt des gewöhnlichen Wasserkühlers einer Eiskühlrinne bedient, wie aus Tafel I, Figur 1 zu ersehen ist. Dieselbe ist zur Verdichtung vieler leicht flüchtigen Flüssigkeiten, wie z. B. Aldehyd, Aethenoxyd u. s. w., sehr zu empfehlen.



Untersuchungen aus dem Universitäts- Laboratorium in Tübingen.

Mitgetheilt von *Rudolph Fittig*.

(Eingelaufen den 24. April 1873.)

1) Ueber die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf das Bittermandelöl;

von *Hugo Ammann*.

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Bittermandelöl erhielt Zinin *) eine gut krystallisirte, bei 130° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C^{14}H^{14}O^2$, welche er *Hydrobenzoïn* nannte. Derselbe Körper bildet sich, wie Zinin später **) fand, auch beim Behandeln von Benzoïn mit alkoholischem Kali unter Luftabschluss. Seiner Zusammensetzung und Bildungsweise nach steht das Hydrobenzoïn in derselben Beziehung zum Bittermandelöl, wie das Pinakon zum Aceton, und es stand deshalb zu erwarten, daß dasselbe wie das Pinakon auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf wässriges Bittermandelöl entstehen würde. Nach den vorliegenden Angaben von Church und Claus soll das indess nicht der Fall sein. Church ***) erhielt beim Behandeln von wässrigem Bittermandelöl mit Natriumamalgam Benzylalkohol, Benzoësäure und eine von ihm als *Dicresol* bezeichnete Verbindung C^7H^8O oder $C^{14}H^{16}O^2$, welche bei 129° schmolz und sich von dem Hydrobenzoïn Zinin's, abgesehen von ihrer abweichenden Zusammensetzung, wesentlich dadurch

*) Diese Annalen **123**, 125.

**) Zeitschrift für Chemie 1866, 343.

***) Diese Annalen **128**, 301.



unterschied, daß sie beim Behandeln mit Salpetersäure Nitrobenzoësäure und ein gelbes Nitro-Substitutionsproduct gab, während das Hydrobenzoïn nach Zinin bei gleicher Behandlung ganz glatt in Benzoin übergeht. Claus *), welcher später die Versuche von Church wiederholte, erhielt allerdings einen Körper von der Zusammensetzung des Hydrobenzoïns, aber mit ganz anderen Eigenschaften. Derselbe schmolz schon unter 100° und gab mit Salpetersäure kein Benzoin, sondern ein langsam erstarrendes Oel, welches er für Nitrobittermandelöl hielt. In einer späteren Mittheilung **) bezeichnet Claus die von ihm erhaltene Verbindung mit dem Namen *Oxybenzyläther* und erklärt sie für isomerisch, aber nicht identisch mit Zinin's Hydrobenzoïn. Es muß bemerkt werden, daß Claus bei der Reinigung seines Productes durch Umkrystallisiren immer verschiedenartige Krystalle erhielt, Nadeln und Tafeln, welche er Anfangs für verschiedene Substanzen hielt, deren Identität er später aber erkannte. „Ich hielt sie (die Tafeln), sagt er a. a. O. S. 100, natürlich im Anfang für andere Substanz, überzeugte mich aber bald, daß sie doch mit den ersten Nadeln identisch sind, da sie beim Umkrystallisiren theilweise wieder leicht in Nadeln erhalten werden konnten.“ Die nachfolgende Untersuchung wird zeigen, daß dieses der einzige Irrthum von Claus war; seine Angaben sind correct, aber das was er unter den Händen hatte, war kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von zwei isomerischen Körpern. Claus hält sein Product für identisch mit einer Verbindung, welche Herrmann ***) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine sauer gehaltene Lösung von Benzoësäure neben Benzylalkohol und Benzoleinsäure er-

*) Diese Annalen **137**, 92.

**) Zeitschrift für Chemie 1868, 128.

***) Diese Annalen **132**, 75.



zuerst auskrystallisirte Verbindung schmolz constant bei $132^{\circ},5$, die leichter lösliche bei $119^{\circ},5$. Die Trennung dieser beiden Körper von einander ist mit außerordentlich großen Schwierigkeiten verbunden, wenn sie in gleichen oder annähernd gleichen Mengen vorhanden sind, weil sie hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Alkohol, Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln keine große Verschiedenheit von einander zeigen. Es kam deshalb vor Allem darauf an, zu versuchen, ob nicht unter gewissen Verhältnissen ausschließlich oder doch vorzugsweise die eine oder die andere Verbindung entstand. Dabei zeigte sich, daß sich in bei weitem vorherrschender Menge die bei 119° schmelzende Verbindung bildet, wenn das Natriumamalgam auf ein am aufwärts gerichteten Kühler erhitztes Gemisch von Bittermandelöl und Wasser einwirkt. Unter diesen Verhältnissen entsteht nur wenig Benzylalkohol und wenig von der höher schmelzenden Verbindung. Läßt man dagegen das Amalgam bei gewöhnlicher Temperatur auf eine wässerig-alkoholische Lösung einwirken, so entstehen neben der bei 119° schmelzenden Verbindung ansehnliche Mengen der bei 132° schmelzenden, und zwar um so mehr, je concentrirter der angewandte Alkohol ist. In gleichem Maße scheint auch die Quantität des sich bildenden Benzylalkohols zuzunehmen. Wenn man es somit auch in der Hand hat, die eine oder die andere Verbindung in vorwiegender Menge zu erhalten, so ist doch die vollständige Trennung und Reindarstellung derselben eine sehr zeitraubende Operation. Nur durch sehr oft wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol, wobei von Zeit zu Zeit die einzelnen Krystallisationen auf ihren Schmelzpunkt zu untersuchen sind, gelangt man zum Ziele.

Die Analyse der beiden Verbindungen zeigte, daß sie isomerisch und nach der Formel $C^{14}H^{14}O^2$ zusammengesetzt sind.



- I. 0,1853 Grm. der bei 132°,5 schmelzenden Verbindung gaben
 0,5362 CO² = 0,14623 C, und 0,1096 H²O = 0,01218 H.
 II. 0,1979 Grm. der bei 119°,5 schmelzenden Verbindung gaben
 0,5721 CO² = 0,15603 C, und 0,1224 H²O = 0,0136 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ¹⁴	168	78,50	78,91	78,84
H ¹⁴	14	6,54	6,57	6,87
O ²	82	14,96	—	—
	214	100,00.		

1. Hydrobenzoïn.

Die bei 132°,5 schmelzende Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit Zinin's Hydrobenzoïn. Sie besitzt alle von Zinin angegebenen Eigenschaften und giebt auch dieselben Zersetzungsproducte. Aus Wasser sowohl wie aus Alkohol krystallisirt sie in großen prachtvoll glänzenden Blättchen oder Tafeln ohne Krystallwasser. In Alkohol, namentlich in heissem, ist sie leichtlöslich, in siedendem Wasser löst sie sich ziemlich, in kaltem wenig. 1 Theil erfordert circa 80 Th. siedenden Wassers und 400 Th. von 15° zur Lösung. Gegen Salpetersäure verhält sich diese Verbindung genau so, wie Zinin's Hydrobenzoïn. In schwach rauchender Salpetersäure löst es sich schon in der Kälte mit Leichtigkeit auf. Wird diese Lösung in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein rein weißer flockig-krystallinischer Niederschlag ab, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich ist, in siedendem Wasser sich auflöst und beim Erkalten in dünnen glänzenden, meistens gebogenen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt.

- 0,1937 Grm. der so erhaltenen Verbindung gaben 0,5629 CO² =
 0,15352 C, und 0,1012 H²O = 0,01124 H.

	Berechnet		Gefunden
C ¹⁴	168	79,25	79,25
H ¹²	12	5,66	5,80
O ²	32	15,09	—
	212	100,00.	



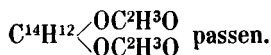
Das Oxydationsproduct hat demnach die Zusammensetzung des Benzoïns, und ein Vergleich mit einem in der hiesigen Sammlung befindlichen, aus blausäurehaltigem Bittermandelöl dargestellten Benzoïn machte die Identität damit unzweifelhaft. Beide Verbindungen krystallisirten durchaus in denselben Formen und beide schmolzen in Haarröhrchen an demselben Thermometer befestigt genau gleichzeitig, zwischen 133 u. 134°.

Die Umwandlung des Hydrobenzoïns in Benzoïn war vollkommen glatt verlaufen und es hatten sich keinerlei Nebenproducte dabei gebildet.

Einwirkung von Chloracetyl auf Hydrobenzoïn. — In einer weiten Proberöhre wurde Hydrobenzoïn mit überschüssigem Chloracetyl übergossen. Nach kurzer Zeit löste es sich darin unter Entwicklung von Salzsäure klar auf. Diese Lösung wurde 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, dann die Röhre in Wasser von 30° gesetzt und zur Entfernung des überschüssigen Chloracetyls mit Hülfe eines Aspirators ein trockener Luftstrom hindurchgesogen. Dabei blieb in der Röhre ein in großen glänzenden Nadeln krystallisirter Rückstand. Da es wahrscheinlich schien, daß hier eine ähnliche Zersetzung, wie bei den vom Piperonal sich ableitenden Verbindungen (diese Annalen **159**, 132 und 136) stattgefunden habe und diese Krystalle kein Essigäther, sondern ein Chlorid seien, welches sich beim Umkrystallisiren zersetzen konnte, so wurden die in der Röhre zurückgebliebenen Krystalle ohne weitere Reinigung nach kurzem Verweilen im Vacuum auf ihren Schmelzpunkt untersucht und dann direct analysirt (Analyse I.). Dadurch ergab sich, daß sie kein Chlorid, sondern der normale Essigäther des Hydrobenzoïns waren, dem nur noch eine Spur von Essigsäure oder irgend einer anderen Verunreinigung anhaftete. Die Krystalle wurden darauf aus Alkohol umkrystallisirt. Sie waren in heißem Alkohol leicht löslich und schieden sich beim Er-



kalten oder freiwilligen Verdunsten der Lösung in großen, wasserhellen, durchsichtigen Prismen ab, deren Schmelzpunkt bei 133 bis 134° liegt. Die Analyse der so gereinigten Verbindung ergab Zahlen, welche scharf für die Formel



I. 0,2146 Grm. der direct erhaltenen Krystalle gaben 0,5649 CO² = 0,15406 C, und 0,1172 H²O = 0,01302 H.

II. 0,2022 Grm. der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung gaben 0,5354 CO² = 0,14602 C und 0,1113 H²O = 0,01237 H.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ¹⁸	216	72,48	71,79	72,22
H ¹⁸	18	6,04	6,07	6,12
O ⁴	64	21,48	—	—
	298	100,00.		

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Hydrobenzoïn. —

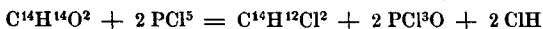
Bringt man in einer kleinen Retorte 1 Mol. Hydrobenzoïn mit etwas mehr als 2 Mol. Phosphorchlorid zusammen, so tritt bisweilen schon nach kurzer Zeit freiwillig, regelmäfsig aber bei ganz gelindem Erwärmen eine ziemlich heftige Reaction ein. Die Masse wird flüssig, es entwickeln sich Salzsäure und Dämpfe von Phosphoroxychlorid und beim Erkalten scheiden sich farblose Krystalle ab. Die Masse wurde mit Wasser gewaschen und die abgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt. Alkohol eignet sich dazu nicht sehr gut, weil die Verbindung selbst bei Siedehitze darin nur wenig löslich ist. Ziemlich leicht löst sie sich in Toluol und daraus krystallisirt sie in langen farblosen glänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde constant bei 188° beobachtet. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel C¹⁴H¹²Cl².

0,1741 Grm. gaben 0,4246 CO² = 0,1158 C, und 0,0781 H²O = 0,00868 H.



	Berechnet		Gefunden
C ¹⁴	168	66,93	66,52
H ¹²	12	4,78	4,98
Cl ²	71	28,29	—
	251	100,00.	

Die Reaction war demnach der Gleichung :



entsprechend verlaufen. Die neue Verbindung mag zum Unterschied von isomeren Körpern mit dem Namen *Hydrobenzoïnchlorid* bezeichnet werden *).

*) Nachdem diese Arbeit, welche durch den Tod des Herrn A m m a n n einen vorläufigen Abschluss fand, in einer kurzen Mittheilung (Zeitschrift für Chemie 1871, 83) publicirt worden, habe ich noch einige weitere Versuche gemacht, um die Beziehungen des Hydrobenzoïns zu dem Stilben und Tolan zu erforschen. Es schien mir das um so wichtiger zu sein, da Limpricht und Schwanert ihrer letzten Mittheilung zufolge (diese Annalen **160**, 177) aus dem Stilbenbromid C¹⁴H¹²Br² durch successive Behandlung mit essigsauerm Silber und alkoholischem Kali kein Hydrobenzoïn, sondern damit isomerische Körper (Toluylenalkohol und Isotoluylenalkohol) erhalten haben. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali geht das Hydrobenzoïnchlorid sehr leicht und vollständig in *Tolan*, C¹⁴H¹⁰, über. Zu dieser Umwandlung ist weder sehr hohe Temperatur, noch langes Kochen erforderlich. Ich übergoss das Chlorid in einer weiten Proberöhre mit etwas Alkohol, fügte ein Stückchen Kalihydrat hinzu und erhitze so lange zum Sieden, bis der größte Theil des Alkohols verflüchtigt war und sich unten im Röhrchen eine wässerige Schicht abzuscheiden anfang. Dann wurde etwas Wasser hinzugesetzt und, um besser filtriren zu können, mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein farbloses Oel auf der Oberfläche ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Dieses war chemisch - reines Tolan, denn seine alkoholische Lösung lieferte beim freiwilligen Verdunsten bis zum letzten Tropfen die für das Tolan so sehr charakteristischen großen durchsichtigen stark glänzenden Krystalle, welche momentan bei 60° schmolzen. Man kann auf diese Weise kleinere Quantitäten (einige Grm.) Hydrobenzoïn in einer halben Stunde in Tolan verwandeln und darauf vielleicht eine praktische Darstellungsweise des Tolans basiren. Zu dem Zweck fügt man zu 1 Mol. Hydrobenzoïn in einem offenen Gefäße etwa 2 1/4 Mol. Phosphorchlorid, erwärmt einen Moment mit einer kleinen Flamme sehr vorsichtig,



2. Isohydrobenzoïn.

Mit diesem Namen soll die zweite bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf das Bittermandelöl entstehende Verbindung bezeichnet werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden es scharf vom Hydrobenzoïn. Es krystallisirt aus Wasser in dünnen, glänzenden, vierseitigen Prismen, welche mehrmals in der Länge von mehreren Centimetern erhalten wurden. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser und verwittern an der Luft sehr kurze Zeit nachdem sie aus der Lösung herausgenommen sind. Mehrere Versuche, die Quantität des Krystallwassers zu bestimmen, ergaben aus diesem Grunde keine übereinstimmenden Zahlen. Das Isohydrobenzoïn ist in Alkohol leichter löslich als das Hydrobenzoïn, in Wasser von gewöhnlicher Temperatur dagegen etwas schwerer. Ein Theil erfordert 80 Theile siedenden Wassers und 526 Theile von 15°. Aus Alkohol krystallisirt es in compacten Krystallen ohne Krystallwasser, welche einer optischen Untersuchung zufolge dem hexagonalen System angehören. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 119,5°, also 13° niedriger als das Hydrobenzoïn *). So lange dem Isohydrobenzoïn noch Hydrobenzoïn beigemennt ist, schmilzt es bei erheblich niedrigerer Temperatur. — Natriumamalgam wirkt auf diese Verbindung nicht weiter ein. Nach 8-tägiger Behandlung damit in alkoholischer Lösung war das Isohydro-

und schüttet, wenn die ziemlich heftige Reaction vorüber ist, die Masse in Wasser, wäscht den Niederschlag mit etwas kaltem Alkohol und behandelt ihn dann in der oben beschriebenen Weise mit alkoholischem Kali.

Fittig.

*) Ich habe die Schmelzpunktbestimmung mit einem mir von Herrn Ammann hinterlassenen schön krystallisirten Präparate vor Kurzem wiederholt. Die bei 100° getrockneten Krystalle schmelzen, ohne dafs ein vorheriges Erweichen stattfindet, plötzlich und vollständig bei der oben angegebenen Temperatur.

Fittig.



benzoïn ganz unverändert geblieben. Gegen schwach rauchende Salpetersäure verhält sich das Isohydrobenzoïn dem Anschein nach ähnlich wie das Hydrobenzoïn, kleine Mengen lösen sich klar darin auf, bei gröfseren Mengen findet, eben so wie beim Hydrobenzoïn, die Abscheidung eines Oeles auf der Oberfläche der Salpetersäure statt. Giefst man die Masse aber in Wasser, so scheidet sich kein Benzoïn, sondern eine zähflüssige, hellgelbe Masse ab, welche weder durch längeres Stehen, noch durch abermaliges Behandeln mit Salpetersäure, noch durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten der Lösung in festem Zustande erhalten werden konnte. Die Versuche mit den beiden isomeren Verbindungen wurden gleichzeitig neben einander, also unter durchaus gleichen Verhältnissen ausgeführt und mehrmals wiederholt. Immer wurde dasselbe Resultat erhalten. Nur einmal schieden sich beim Behandeln der zähflüssigen Masse mit Alkohol ein paar kleine Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt des Benzoïns besaßen. Offenbar rührten diese von einer geringen Verunreinigung des angewandten Isohydrobenzoïns mit Hydrobenzoïn her. Da das Oxydationsproduct nicht in einem Zustande erhalten werden konnte, der Garantie für seine Reinheit bot, so kann über die Natur desselben nichts Näheres angegeben werden, aber es kann nach diesen Versuchen das Verhalten der beiden Verbindungen gegen Salpetersäure wohl als das am meisten charakteristische Unterscheidungsmerkmal angesehen werden *).

*) Noch deutlicher zeigt sich die Verschiedenheit der beiden Verbindungen, wenn man statt rauchender Salpetersäure gewöhnliche käufliche concentrirte Säure anwendet. Diese wirkt auf beide Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Erwärmt man beide Proben gelinde, so löst sich das Hydrobenzoïn klar auf, das Isohydrobenzoïn aber verwandelt sich in ein Oel, ohne sich merklich zu lösen. Fügt man jetzt zu beiden Proben Wasser, so erstarrt die Hydrobenzoïnprobe zu einem Krystallbrei von Benzoïn, während die andere Probe nur das zähe Oel abscheidet.



Einwirkung von Chloracetyl auf Isohydrobenzoin. —

Der Versuch wurde genau auf dieselbe Weise wie beim Hydrobenzoin ausgeführt. Nach der Verflüchtigung des überschüssigen Chloracetyls blieb ein zähes Oel zurück, welches erst bei längerem Ueberleiten von trockener Luft zu warzenförmigen Krystallen erstarrte. Die so erhaltene Masse blieb jedoch selbst bei längerem Verweilen im Vacuum noch klebrig und eignete sich deshalb nicht zur directen Analyse. Sie wurde in Alkohol gelöst und durch wiederholtes Umkrystallisiren daraus gereinigt. So wurden glänzende, farblose, blätterige Krystalle erhalten, welche constant bei 117 bis 118° schmolzen. Die Analyse zeigte, daß diese Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie der Essigäther des Hydrobenzoin's besitzt. Sie unterscheidet sich von diesem durch nahezu dieselbe Differenz im Schmelzpunkt, wie die Alkohole, von denen sich beide ableiten.

I. 0,149 Grm. gaben 0,394 CO² = 0,1075 C, und 0,0843 H²O = 0,00937 H.

II. 0,1848 Grm. gaben 0,4875 CO² = 0,13296 C, und 0,1002 H²O = 0,01113 H.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ¹⁸	216	72,48	72,14	71,95
H ¹⁸	18	6,04	6,28	6,02
O ⁶	64	21,48	—	—
	298	100,00.		

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Isohydrobenzoin. —

Der Versuch wurde wieder genau so wie beim Hydrobenzoin ausgeführt. Die Reaction verläuft auch in ähnlicher Weise, scheint indess leichter einzutreten und heftiger zu sein, denn es tritt dabei zuweilen Schwärzung auf, was beim Hydrobenzoin niemals beobachtet wurde. Beim Erkalten erstarrte das Product krystallinisch. Es wurde mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol und aus Toluol umkrystallisirt. Gegen beide



Lösungsmittel verhielt es sich genau so, wie das aus Hydrobenzoïn erhaltene Chlorid und schied sich aus diesen Lösungen in farblosen Nadeln ab, welche dem Hydrobenzoïnchlorid in jeder Beziehung glichen und auch denselben Schmelzpunkt 188 bis 189° besaßen *). So wahrscheinlich es hiernach auch ist, daß die beiden isomerischen Verbindungen mit Phosphorchlorid dasselbe Chlorid geben, so dürften doch noch weitere vergleichende Versuche erforderlich sein, um dieses mit absoluter Gewißheit festzustellen. Es ist bekannt, daß isomerische Chloride und Bromide oft fast genau dieselben physikalischen Eigenschaften besitzen. Man braucht nur an das Dibrommeta- und Dibromparaxylol, an das Tribrommesitylen und Tribrompseudocumol zu denken.

Die vorstehenden Versuche zeigen mit Sicherheit, daß bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl zwei vollständig verschiedene Verbindungen $C^{14}H^{14}O^2$ entstehen, von denen die eine identisch ist mit dem Hydrobenzoïn von Zinin, dem Limpricht und Schwanert den Namen Stilbenalkohol gegeben haben **). Ein Vergleich des

*) Auch gegen alkoholisches Kali verhält es sich ähnlich: Als ich eine kleine Menge des von Herrn Ammann bereiteten Präparates in der oben beschriebenen Weise mit alkoholischem Kali behandelte, erhielt ich ebenfalls einen bei 60° schmelzenden Kohlenwasserstoff; aber das Product der Einwirkung war nicht so rein, wie das aus Hydrobenzoïn erhaltene. Es mußte mehrmals abgепrefst und in Alkohol gelöst werden, bevor sich grobe und farblose Krystalle bildeten.

Fittig.

) Ich muß jedoch bemerken, daß es mir nicht gelungen ist, das Hydrobenzoïn in die von Limpricht und Schwanert (diese Annalen **160, 192) beschriebenen glasglänzenden, bei 125° schmelzenden Krystalle $C^{14}H^{12}O$ umzuwandeln. Reines Hydrobenzoïn mit verdünnter Schwefelsäure (1 Volum concentrirte reine Säure und 4 Volume Wasser, also ungefähr 20-procentig) eine halbe Stunde am aufsteigenden Kühler gekocht, verwandelte



Isohydrobenzöins mit den von Limpricht und Schwanert als Toluylen- und Isotoluylenalkohol bezeichneten Körpern ist nicht möglich, da diese, wie aus der Mittheilung deutlich ersichtlich ist, keine chemischen Verbindungen, sondern Gemenge verschiedener Körper waren. Aus dem sogenannten Toluylenalkohol wurde mit Chloracetyl ein bei 116° schmelzender Essigäther erhalten. Das deutet auf das Vorhandensein von Isohydrobenzöin darin, während andererseits wieder die Bildung von Benzöin bei der Behandlung mit Salpetersäure auf das Hydrobenzöin hindeutet. Man könnte versucht sein, den Toluylenalkohol für ein Gemenge von Hydrobenzöin und Isohydrobenzöin zu halten, aber dagegen spricht der Schmelzpunkt. Limpricht und Schwanert geben an, daß dieser zwischen 115 und 146° gefunden wurde. Ein Gemenge der beiden Hydrobenzöine kann nicht wohl über 132° schmelzen. Auf jeden Fall muß demnach noch eine Verbindung mit höherem Schmelzpunkt vorhanden gewesen sein.

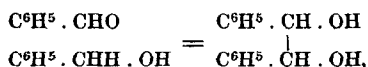
Die Thatsache, daß bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Aldehyd neben dem gewöhnlichen Alkohol zwei isomerische wasserstoff-ärmere Verbindungen entstehen, ist einigermaßen überraschend, aber wie es scheint, zeigen alle anderen aromatischen Aldehyde ein gleiches Verhalten, wenig-

sich in ein farbloses, bei längerem Stehen nicht erstarrendes Oel, welches sich leicht und fast vollständig mit den Wasserdämpfen verflüchtigen liefs und sich in der Vorlage unter dem Wasser unverändert wieder ansammelte. In dem Destillationsgefäß blieb eine sehr kleine Menge einer beim Erkalten harzig erstarrenden klebrigen Masse, welche sich in Alkohol löste, aber weder daraus, noch aus einem Gemisch von Alkohol und Aether krystallisirte. Die mit den Wasserdämpfen überdestillirende flüssige Verbindung war bei weitem das Hauptproduct. Ich weiß nicht, worin die Ursache dieses abweichenden Resultates liegt. Ich wandte $0,5$ Grm. der reinen Verbindung zu diesem Versuche an, und Limpricht und Schwanert bemerken ausdrücklich, daß diese Quantität genügt.

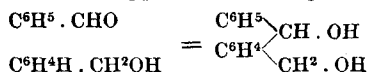
Fittig.



stens ist dasselbe von Samosadsky*) und später von Ros sel**) beim Anisaldehyd und von Fittig und Remsen***) beim Piperonal beobachtet worden. Dadurch daß man die Isomerie der beiden Hydrobenzoïne einfach läugnet und sie für chemisch-identisch erklärt, wie es Zincke†) thut, kommt man nicht weiter. Sucht man sich aber über die Möglichkeit der Entstehung isomerer Körper bei dieser Reaction Rechenschaft zu geben, so wird man unwillkürlich darauf geführt, diese Verbindungen als durch den Zusammen- tritt von Aldehyd und Alkohol gebildete Condensationsproducte zu betrachten. Der Wasserstoff bildet mit dem Bittermandelöl zunächst Benzylalkohol und dieser tritt im Moment des Ent- stehens mit einem Molecul Aldehyd in Verbindung, indem das Sauerstoffatom des Aldehydmoleculs dem Alkoholmolecul ein Wasserstoffatom entzieht und dadurch Kohlenstoffbindung ver- anlaßt. Hier sind zwei Fälle möglich. Wird das Wasser- stoffatom der Gruppe $\text{CH}^2.\text{OH}$ des Alkohols entzogen, so hat man



wird es dagegen der Gruppe C^6H^5 entzogen, so entsteht



Die erstere Formel ist die von Grimaux, Kekulé und Andern für das Hydrobenzoïn angenommene. Nach unserer heutigen Auffassung der aromatischen Körper kann eine Ver- bindung von dieser Constitution nur in einer Modification exi- stiren. Die letztere Formel, welche Isomerieen, veranlaßt

*) Zeitschrift f. Chemie, 1868, 643.

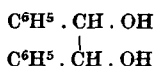
) Diese Annalen **151, 36.

***) Daselbst **159**, 129.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 840.



durch die verschiedene Stellung, voraussehen läßt, führt bei consequenter Durchführung zu den von Zincke für das Benzoïn u. s. w. vermuthungsweise aufgestellten Formeln. Man ist versucht, diese letztere Formel für beide Hydrobenzoïne anzunehmen und ihre Verschiedenheit durch Unterschiede in der Stellung der beiden Gruppen CH.OH und $\text{CH}^2.\text{OH}$ zu erklären; aber es läßt sich nicht läugnen, daß nach den Oxydationsversuchen von Zincke für das Hydrobenzoïn die Formel



größere Wahrscheinlichkeit besitzt.

Ob dem Isohydrobenzoïn die zweite Formel zukommt, müssen weitere Versuche lehren.

2) Ueber gebromte Benzolsulfosäuren;

von *Adolph Woelz*.

Dibrombenzolsulfosäure. — Als Ausgangspunkt zur Darstellung eines dreiatomigen Phenols und einer der Tricarbonsäuren des Benzols wurde diese Säure dargestellt und eingehender untersucht. Schmitt*) hat schon vor Jahren eine solche Säure durch Zersetzung der Dibromdiazobenzolsulfosäure mit kochendem Alkohol erhalten, dieselbe ist jedoch offenbar mit der aus Dibrombenzol direct dargestellten Säure nur isomer und nicht identisch.

Gut krystallisirtes Dibrombenzol löst sich langsam in der Kälte, leicht beim Erwärmen auf ca. 80 bis 90° in mäfsig rauchen-

*) Diese Annalen **120**, 158.



der Schwefelsäure. Beim Erkalten geseht die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der sich leicht in Wasser auflöst. Zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure wurde diese Lösung zunächst mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, vom gefällten schwefelsauren Baryum abfiltrirt und die Lösung des Baryumsalzes genau mit Schwefelsäure ausgefällt. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirte nach dem Eindampfen die Säure in sehr gut ausgebildeten, compacten, tafelförmigen Krystallen. Sie ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, eben so in Alkohol und Aether; sie ist nicht hygroskopisch, die Krystalle verwittern vielmehr langsam an der Luft. Der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure liegt bei 97 bis 98°. Beim Erhitzen auf 100° giebt die Säure 2 Molecule Wasser ab. Ueber 100° geht noch weiteres Wasser weg, die letzten Reste desselben lassen sich jedoch ohne Zersetzung der Säure nicht entfernen. Der Schmelzpunkt der auf 100° erhitzten Säure ist ihrer leichten Zersetzbarkeit halber schwierig zu bestimmen. Er scheint um 132° zu liegen. Um den Wassergehalt der Verbindung genau zu bestimmen wurde eine Brombestimmung der lufttrockenen Säure vorgenommen. Dieselbe ergab Zahlen, nach denen der Säure die Formel $C^6H^3Br^2SO^3H + 3H^2O$ zukommt.

0,2077 Grm. lufttrockene Säure gaben 0,210 AgBr = 0,0893 Br.

Berechnet für eine Säure mit 3 Mole- culen H^2O		Gefunden
Br	43,2	42,9.

Von den Salzen der Säure wurden folgende dargestellt und untersucht.

Dibrombenzolsulfosaures Baryum, $(C^6H^3Br^2SO^3)^2Ba$. — Das Salz wurde durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryum rein erhalten. Es krystallisirt in prachtvollen, zarten, perlmutterglänzenden, anscheinend rhombischen Blättchen, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heißem



Wasser dagegen leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf 150° giebt das lufttrockene Salz kein Wasser ab, es ist wasserfrei.

0,2602 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,0781 $\text{SO}^4\text{Ba} = 0,0459 \text{ Ba}$.

Berechnet für die Formel		Gefunden
$(\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2\text{SO}^3)^2\text{Ba}$		
Ba	17,8	17,6.

Dibrombenzolsulfosaures Calcium, $(\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2\text{SO}^3)^2\text{Ca} + 9\text{H}^2\text{O}$. — Durch Sättigen der freien Säure mit kohlensau-rem Calcium erhalten, bildet dieses Salz seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in Wasser leicht, auch in Alkohol ziemlich löslich sind und an der Luft schnell ver-wittern.

Das Salz enthält lufttrocken 9 Molecule Krystallwasser.

I. 0,4166 Grm. trockenes Salz gaben auf 140° erhitzt 0,0815 Wasser ab.

Berechnet für 9 Mole-		Gefunden
cule H ² O		
H ² O	19.4	19.5.

II. 0,3351 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,068 $\text{SO}^4\text{Ca} = 0,020 \text{ Ca}$.

Berechnet für die Formel		Gefunden
$(\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2\text{SO}^3)^2\text{Ca}$		
Ca	5.95	5.96.

Dibrombenzolsulfosaures Kalium, $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2\text{SO}^3\text{K} + \text{H}^2\text{O}$. — Das Salz wurde aus dem Baryumsalz durch genaues Aus-fällen mit schwefelsaurem Kalium erhalten. Es krystallisirt in glänzenden, büschelig zusammengeordneten Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Beim Erhitzen auf 140° verliert das lufttrockene Salz 1 Molecul Krystallwasser.

I. 0,2663 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 140° 0,0133 Wasser ab.

Berechnet für 1 Mole-		Gefunden
cul H ² O		
H ² O	4,83	4,9.

II. 0,2515 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0605 $\text{SO}^4\text{K}^2 = 0,0272 \text{ K}$.

Berechnet für die Formel		Gefunden
C ⁶ H ³ Br ² SO ³ K)		
K	11,04	10,81.



Dibrombenzolsulfosaures Ammonium, $C^6H^3Br^2SO^3NH^4$. — Wurde durch Sättigen der Säure mit kohlen saurem Ammonium erhalten. Es krystallisirt aus concentrirter Lösung in zarten, glänzenden Nadeln, langsam krystallisirt bildet es sehr schön ausgebildete, derbe, tafelförmige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Ueber Schwefelsäure giebt das lufttrockene Salz kein Wasser ab, auch beim Erhitzen auf ca. 80° zeigte sich keine Gewichtsabnahme. Eine Brombestimmung, die mit dem lufttrockenen Salz vorgenommen wurde, zeigte, dafs dasselbe wasserfrei ist.

0,3297 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,3703 AgBr = 0,1576 Br.

Berechnet für die Formel		Gefunden
$C^6H^3Br^2SO^3NH^4$		
Br	48,04	47,80.

Dibrombenzolsulfosaures Kupfer, $(C^6H^3Br^2SO^3)^2Cu + 14H^2O$. — Durch Zersetzen des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer erhalten, bildet diese Verbindung in Wasser leicht lösliche, langgezogene, blätterige Krystalle von hellblauer Farbe. Die Krystalle verwittern an der Luft außerordentlich rasch, so dafs eine genaue Wasserbestimmung des Salzes schwierig ist. Es wurden folgende Zahlen erhalten.

I. 0,4142 Grm. des Salzes gaben bei 140° 0,1136 Wasser ab.

Berechnet für ein Salz mit 14 Moleculen H ² O		Gefunden
H ² O	27.5	
		27.4.

II. 0,2263 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0238 CuO = 0,019 Cu.

Berechnet für die Formel		Gefunden
$(C^6H^3Br^2SO^3)^2Cu$		
Cu	9,14	8,4.

Es scheint, dafs dieses Salz unter verschiedenen Umständen mit verschiedenem Wassergehalt zu krystallisiren im Stande ist.

Dibrombenzolsulfosaures Blei, $(C^6H^3Br^2SO^3)^2Pb + 3H^2O$. — Das Salz wurde durch Sättigen der freien Säure mit basisch-



kohlensaurem Blei erhalten. Es krystallisirt in glänzenden rhombischen Blättchen und ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

I. 0,5016 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 150° 0,0304 Wasser ab.

Berechnet für 3 Mole- cule H ² O		Gefunden
H ² O	6,06	6,06.

II. 0,4712 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1688 SO²Pb = 0,1152 Pb.

Berechnet für die Formel (C ⁶ H ³ Br ² SO ³) ² Pb		Gefunden
Pb	24,7	24,4.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Dibrombenzolsulfosäure. — Zur Darstellung eines 3-atomigen Phenols wurde das Kaliumsalz der Dibrombenzolsulfosäure in kleinen Portionen in schmelzendes Kalihydrat eingetragen, wobei bei den verschiedenen Versuchen verschiedene Temperaturen eingehalten wurden, ohne dafs dies jedoch am schliesslichen Resultat etwas Wesentliches geändert hätte. Nach dem Lösen der Schmelze und Uebersättigen mit Säure, wobei sich schweflige Säure entwickelte, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine sehr geringe Quantität eines zähen braunen Products, das mit Eisenchlorid schmutzig-violette Reaction gab. Der Sublimation im Kohlensäurestrom unterworfen zersetzte sich der grössere Theil dieses braunen Products, ein anderer sublimirte und setzte sich in Tropfen im kälteren Theil der Röhre ab, die beim Erkalten erstarrten. Da auch das so erhaltene Phenol noch keineswegs rein zu sein schien und die erhaltene Ausbeute in gar keinem Verhältnifs zu dem angewandten Material stand, so wurden die Versuche aufgegeben.

Versuche zur Darstellung eines Benzoltricyanids und der zugehörigen Benzoltricarbonsäure. — Zur Darstellung eines Tricyanbenzols und der zugehörigen Tricarbonsäure wurde das gut getrocknete Kaliumsalz der Sulfosäure mit



Cyankalium innig gemengt der Sublimation im Kohlensäurestrom in einer weiten Glasröhre unterworfen. Bei ziemlich hoher Temperatur erst begannen dicke weisse Dämpfe zu entweichen, die sich in der Vorlage theils zu öligen Tropfen, theils zu farblosen Krystallen condensirten. Die Krystalle erwiesen sich bei näherer Untersuchung als schwefel- und schwefligsaures Ammoniak, die Oeltropfen dagegen entwickelten mit alkoholischem Kali Ammoniak, waren also ein Cyanid oder enthielten wenigstens ein solches. Die Ausbeute an diesem Oel muß als eine außerordentlich geringe bezeichnet werden und auch das gesammelte Product einer ganzen Anzahl von Versuchen, bei welchen theilweise, aber mit noch ungünstigerem Erfolg, das Gemenge in eiserner Retorte erhitzt wurde, stand der Quantität nach in gar keinem Verhältniß zu der Menge des verwandten Kaliumsalzes.

Aus dem öligen Product wurde zunächst versucht, die Cyanverbindung in Krystallen zu erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren gelang es auch, einige wenige reine, nadelförmige Krystalle zu erhalten. Dieselben waren in Wasser vollständig unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen lösten sie sich mit Leichtigkeit auf. Ihr Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 112°. Zur Analyse reichte die rein erhaltene Quantität nicht aus, ich kann darum nur die Vermuthung aussprechen, in diesen nadelförmigen Krystallen das Tricyanid unter Händen gehabt zu haben.

Die von vielen Darstellungen gesammelten öligen Producte wurden darauf der Digestion mit alkoholischem Kali am aufwärts gerichteten Kühler unterworfen. Die Zersetzung ging unter deutlicher und stetiger Ammoniakentwicklung langsam vor sich. Nachdem dieselbe aufgehört hatte, wurde zunächst der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Es wurde so eine unbedeutende Menge kleiner nadelförmiger



Krystalle von entschieden saurem Charakter erhalten, denen noch etwas braune harzige Substanz anhaftete. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, besser noch durch ihre Eigenschaft auch aus verdünnter Lösung des Ammoniumsalzes durch Salzsäure gefällt zu werden, läßt sich die Säure rein erhalten. Sie bildet so kleine Nadeln, die in heifsem Wasser leicht löslich sind und sich beim Erkalten beinahe quantitativ wieder abscheiden. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 149 bis 150°; da sich jedoch die Verbindung bei dieser Temperatur schon etwas zersetzt, so ist diese Angabe ohne Bedeutung. Calcium- und Baryumsalz, durch Sättigen der freien Säure mit den betreffenden Carbonaten erhalten, zeigten wenig Krystallisationsfähigkeit, in heifsem Wasser waren beide löslich. Eine Analyse des Baryumsalzes ergab Zahlen, die für die Formel $C^6H^3(COO)^3HBa$ stimmen.

0,2141 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,1466 SO^4Ba
 $= 0,08611 Ba = 40,22 pC.$

Die Formel $C^6H^3(COO)^3HBa$ verlangt 39,71 pC. Ba.

Ich lege auf diese Bestimmung kein Gewicht und möchte nicht behaupten, dafs dadurch die Bildung einer dreibasischen Säure bei diesen Reactionen als bewiesen angesehen werden kann.

Zu einer genaueren Untersuchung reichte die Menge von Säure, welche ich aus etwa 300 Grm. Dibrombenzol schliesslich erhielt, nicht aus. Vielleicht hätte ich mir durch Verarbeitung von mehreren Pfunden Dibrombenzol 1 bis 2 Grm. Säure verschaffen können, aber der Zweck meiner Arbeit war nicht die Darstellung einer neuen dreibasischen Säure, sondern ich wünschte Aufschluß über die Stellung der Carboxylatome in den beiden von Baeyer beschriebenen Isomeren der Trimessinsäure zu erhalten. Das der Parareihe angehörende Dibrombenzol kann nämlich nur eine Sulfosäure 1 : 3 : 4 liefern



und in der daraus entstehenden Tricarbonsäure müssen die Carboxylatome dieselbe Stellung haben. Ein Proceß aber, der so wenig glatt verläuft, wie der beschriebene und bei welchem eine so außerordentlich geringe Ausbeute erzielt wird, scheint mir, wie auch immer das Resultat ist, keine genügende Grundlage für theoretische Schlüsse zu sein. Aus diesem Grunde hielt ich die weitere Fortsetzung dieser höchst mühevollen und zeitraubenden Versuche für nutzlos.

Monobrombenzolsulfosäure. — A. Ross Garrick*) hat vor einigen Jahren einerseits durch Einführung von Brom in die Benzolsulfosäure, andererseits durch Ersetzen eines Wasserstoffatoms im Monobrombenzol durch die Sulfogruppe zwei Sulfosäuren erhalten, die merkwürdigerweise von einander verschieden sind. Der verschiedene Wassergehalt und die verschiedene Krystallisation ihrer Salze berechtigten zu dem Schlufs, dafs man es mit isomeren Verbindungen zu thun hat. Die eine dieser Säuren gehört, wie Garrick gezeigt hat, der Parareihe an, die zwei substituierenden Gruppen haben die Stellung 1. 4. Die andere, und zwar die durch Einführung von Brom in Benzolsulfosäure erhaltene, hat Garrick durch Schmelzen mit Kalihydrat in ein 2-atomiges Phenol überzuführen versucht, ohne dabei ein genügend scharfes Resultat zu erhalten, sei es, weil er zu stark erhitzte, sei es, weil er über eine zu geringe Menge von Substanz zu verfügen hatte. Er hat zwar die Abwesenheit von Brenzcatechin im entstandenen Producte constatirt, und glaubte darum und des prickelnden Geruchs halber, der bei der Behandlung des Productes mit Eisenchlorid auftrat, die Bildung von Hydrochinon annehmen zu dürfen.

Da Garrick den weiteren Versuch der Ueberführung seiner Säure in eine der Dicarbonsäuren des Benzols nicht

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 549.



gemacht hat, und von anderer Seite auf Grund seiner Annahme der Entstehung von Hydrochinon Schlüsse auf die Constitution *) der Sulfosäure gemacht wurden, so erschien es nöthig, den betreffenden Theil der Arbeit von Garrick zu wiederholen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst eine größere Quantität des Kaliumsalzes der betreffenden Säure dargestellt und dabei genau nach den Angaben von Garrick verfahren. Benzol wurde in mäfsig rauchender Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Blei neutralisirt, vom ausgefallenen Bleisulfat abfiltrirt und aus dem Filtrat das Bleisalz der Benzolsulfosäure abgeschieden. Durch Ausfällen des Bleies mit Schwefelsäure und Einengen ihrer wässerigen Lösung wurde die freie Säure als eine außerordentlich hygroscopische, kaum zur Trockene zu bringende Masse erhalten. Diese wurde nun etwa zu gleichen Gewichtstheilen mit Brom unter Zusatz von etwas Wasser in Glasröhren eingeschmolzen und diese zum Theil der Temperatur des siedenden Wassers, zum Theil im Luftbade einer Temperatur bis zu 140 bis 150° ausgesetzt. Trotzdem dafs diefs durch eine Reihe von Tagen geschah, war die Zersetzung in beiden Fällen doch nur unvollständig geblieben. Außer unveränderter Benzolsulfosäure fanden sich beim Oeffnen der Röhren und Lösen des Inhalts in Wasser freie Schwefelsäure und eine merkliche Quantität gebromten Benzols vor. Um das überschüssige Brom, sowie die gebildete Bromwasserstoffsäure zu verjagen, wurde die Lösung bis beinahe zur Trockene eingedampft, hierauf von neuem wieder mit Wasser aufgenommen, von dem ausgeschiedenen gebromten Benzol abfiltrirt, mit kohlensaurem Blei neutralisirt, filtrirt und die Lösung der Bleisalze zur Krystallisa-

*) Diese Annalen **159**, 23.



tion gebracht. Dabei schied sich zunächst ein schwer lösliches Salz in weissen, warzenförmigen Gebilden aus, das äusserlich durchaus identisch war mit dem in der hiesigen Sammlung befindlichen, mir von Herrn Professor Fittig gütigst zur Vergleichung überlassenen, von Garrick selbst dargestellten Salz. Eine später vorgenommene Wasserbestimmung ergab seine völlige Identität mit der von Garrick erhaltenen Verbindung.

In der Mutterlauge war fast nur noch das sehr leicht lösliche Bleisalz der Benzolsulfosäure in beträchtlicher Quantität vorhanden. Eine weitere Verbindung wurde auch bei mehrmaligem sorgfältigem Umkrystallisiren nicht beobachtet.

Durch genaues Ausfällen mit kohlensaurem Kalium wurde das Bleisalz in das Kaliumsalz übergeführt, das gleichfalls alle die von Garrick an dem von ihm dargestellten Salz beschriebenen Eigenschaften zeigte. Um dieses in ein 2-atomiges Phenol überzuführen, wurde es unter Zusatz von etwas Wasser mit Kalihydrat eine Viertelstunde bei mässiger Temperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaction, die sich unter Bräunung und starkem Schäumen der Masse vollzog, wurde die Schmelze mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure übersättigt. Dabei entwichen Ströme von schwefliger Säure. Die Lösung wurde darauf mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung liess nach dem Verdunsten einen braunen Syrup zurück, der nach mehrmaligem Auflösen in Wasser gut ausgebildete Krystalle abschied. Diese wurden durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von der anhängenden theerigen Flüssigkeit möglichst befreit, über Schwefelsäure getrocknet und der Sublimation zwischen Uhrschildchen unterworfen. Das so farblos und anscheinend vollkommen rein erhaltene Product zeigte keinen ganz constanten Schmelzpunkt, es schmolz zwischen 103° und 107° . Es war in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und gab mit Eisenchlorid die schöne dunkelviolette



Reaction des Resorcins. Damit stimmte auch der freilich nicht ganz constante Schmelzpunkt überein. Der des Resorcins nämlich liegt bei 104° (nach V. M e y e r bei 105°). Hydrochinon, dessen Schmelzpunkt überdem viel höher liegt, nach H e s s e bei $177,5^{\circ}$, war nicht nachzuweisen.

Es konnte bei diesem auffallenden Resultat die Frage entstehen, ob das Hydrochinon bei Gegenwart von schmelzendem Kalihydrat beständig ist und nicht etwa durch moleculare Umlagerung in das bei höherer Temperatur jedenfalls beständigere Resorcin umgewandelt werde. Allerdings hat K ö r n e r durch Erhitzen von Orthojodphenol mit Kalihydrat Hydrochinon erhalten, aber bei der K ö r n e r'schen Reaction war die Zersetzung schon bei 165° eingetreten, während zur Zersetzung der Brombenzolsulfosäure offenbar eine höhere Temperatur erforderlich ist. Um hierüber Sicherheit zu erhalten wurde reines, aus Chinon bereitetes Hydrochinon mit überschüssigem Kalihydrat genau auf dieselbe Weise wie bei der Zersetzung der Brombenzolsulfosäure eine Viertelstunde unter beständigem Umrühren in Flufs gehalten. Beim nachherigen Behandeln der angesäuerten Masse mit Aether gewann ich das Hydrochinon unverändert wieder. Dasselbe war vollständig rein und enthielt keine nachweisbare Menge von Resorcin. Den Schmelzpunkt des ganz reinen Hydrochinons fand ich bei 171 bis 172° .

Nach diesem Resultat schien mir die Umwandlung von G a r r i c k's Brombenzolsulfosäure in eine Benzoldicarbonsäure von grofser Wichtigkeit zu sein. Zu dem Zweck wurde eine ziemliche Quantität des bei 130° getrockneten Kaliumsalzes mit Cyankalium innig gemengt der Destillation in einer Glasretorte unterworfen. Erst bei ziemlich hoher Temperatur trat die Reaction ein und es destillirten ölige Tropfen in die Vorlage, die beim Erkalten erstarrten. Die Ausbeute war eine sehr geringe. Die Cyanverbindung wurde mit Alkohol aufgenom-



men und der Digestion mit alkoholischem Kali am aufwärts gerichteten Kühler unterworfen. Dabei entwickelte sich deutlich Ammoniak und nach dem Abdestilliren des Alkohols nach beendeter Reaction schied sich beim Uebersättigen des mit Wasser aufgenommenen Kolbeninhalts mit Säure ein flockiges Gemenge zweier Säuren ab, von denen die eine in heissem Wasser leicht löslich, die andere dagegen ganz unlöslich war. Von der löslichen Säure konnte auch noch eine geringe Menge dem Filtrat mit Aether entzogen werden. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden zunächst die Cyanverbindungen mit Wasser der Destillation unterworfen. Dabei verflüchtigte sich zunächst eine ölige Verbindung mit den Wasserdämpfen, später ging eine ziemliche Menge fester Verbindung mit über.

Das Oel zeigte sehr auffallend den Geruch des Bittermandelöls, gab aber, mit einer concentrirten wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Alkali geschüttelt, keine Verbindung, entwickelte vielmehr mit alkoholischem Kali behandelt Ammoniak. Es entstand dabei eine Säure, die zwischen 118 und 120° schmolz, in heissem Wasser leicht löslich war, ein leicht lösliches Kalksalz gab, kurz alle Eigenschaften der Benzoësäure zeigte. Das Oel war also Benzonitril gewesen.

Die feste, in der Kühlröhre in Krystallen angeschossene Cyanverbindung, die zwischen 150 und 160° schmolz, gab mit alkoholischem Kali etwa 12 Stunden lang digerirt nur die oben angeführte unlösliche Säure. Dieselbe besaß alle Eigenschaften der Terephtalsäure, sublimirte ohne vorher zu schmelzen, war nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol und Aether fast absolut unlöslich, fiel aus der Lösung ihres Ammoniumsalzes auf Zusatz von Salzsäure erst flockig nieder, beim Erhitzen jedoch wurde der Niederschlag pulverig.

Die zweite von Garrick dargestellte Brombenzolsulfosäure liefert also, wie die erste, beim Schmelzen mit Kali-



hydrat Resorcin, beim Erhitzen mit Cyankalium das Nitril der Terephtalsäure und nebenbei Benzonitril.

Trotz der grossen Verschiedenheiten, welche Garrick bei den Salzen der beiden Säuren beobachtet hat, und trotzdem dass die von seiner Untersuchung herrührenden, in der hiesigen Sammlung befindlichen Salze der sogenannten Isobrombenzolsulfosäure total anders aussehen, als die entsprechenden der Couper'schen Säure, scheint nach den obigen Versuchen doch eine sorgfältige Wiederholung der Garrick'schen Versuche erforderlich zu sein, bevor irgend ein Schluss aus diesen auffälligen Thatsachen gezogen werden kann.

3) Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin;

von Rud. Fittig und Ira Remsen.

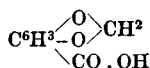
D r i t t e A b h a n d l u n g.

Ueber die Synthese der Piperonylsäure und eine neue Bildungsweise des Protocatechusäure-Aldehyds.

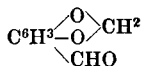
Am Schlusse unserer zweiten Abhandlung *) haben wir unsere Ansicht über die Constitution des Piperonals und der Piperonylsäure mitgetheilt, zu welcher das Studium der Zersetzungsproducte dieser beiden Körper uns geführt hatte. Die Piperonylsäure ist danach als *Methylen-Protocatechusäure*

*) Diese Annalen **159**, 129.





und das Piperonal als das zu dieser Säure gehörende Aldehyd, als *Methylen-Protocatechusäure-Aldehyd*



aufzufassen. Um die Richtigkeit dieser Ansicht durch den Versuch zu prüfen, war es nöthig, die Methylen-Protocatechusäure synthetisch durch Einwirkung von Methylenjodid und Kalihydrat auf Protocatechusäure darzustellen. Das zu diesen Versuchen erforderliche Methylenjodid bereiteten wir uns nach der von Lieben *) angegebenen Methode durch Erhitzen von Chloroform mit Jodwasserstoffsäure. Um gute Ausbeute zu erzielen, muß die Jodwasserstoffsäure höchst concentrirt, bei 0° gesättigt sein, und es ist sehr vortheilhaft, statt wie Lieben angiebt 7 Stunden auf 125°, mehrere Tage auf ungefähr 140° zu erhitzen; aber auch unter diesen Verhältnissen bleibt eine große Menge von Chloroform unverändert und die Ausbeute ist verhältnißmäßig gering. Die Isolirung und Reindarstellung des Methylenjodids aus dem Producte ist seines hohen Siedepunktes wegen außerordentlich leicht.

Zur Darstellung der Methylen-Protocatechusäure wurde 1 Mol. reiner Protocatechusäure mit 3 Mol. Kalihydrat und 1½ Mol. Methylenjodid in eine Glasröhre gebracht, diese zugeschmolzen, dann durch abwechselndes Schütteln und gelindes Erwärmen die Vereinigung der Protocatechusäure mit dem Kalihydrat bewirkt, darauf die Röhre erst mehrere Stunden im Wasserbade und schließlic noch einige Zeit im Luftbade auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einer schwarzen theerartigen Masse. Diese wurde

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 712.



mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung zur Zersetzung des etwa gebildeten Methylenäthers der Methylen-Protocatechusäure mit etwas Kalihydrat versetzt und einige Zeit gekocht. Darauf wurde Wasser hinzugesetzt und mit Salzsäure angesäuert. Es setzte sich ein brauner amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab, aus welchem keine gut charakterisirte Verbindung isolirt werden konnte. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte alkoholisch-wässrige Lösung aber schied nach dem Eindampfen beim Erkalten braun gefärbte Krystalle ab, welche sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle und schließliche Sublimation leicht vollständig rein erhalten ließen. Die Ausbeute war eine sehr geringe.

Die so gewonnene Säure besaß den Schmelzpunkt (227°) und alle anderen Eigenschaften der Piperonylsäure. Wir haben sie aufs Sorgfältigste mit der aus Piperinsäure bereiteten Säure verglichen, konnten aber nicht die geringste Verschiedenheit wahrnehmen. In siedendem Wasser war sie schwer löslich und krystallisirte daraus bei sehr langsamem Erkalten in sehr eigenthümlichen zarten Krystallen, die wie verwirrte kleine Fäden von weißem Nähgarn aussahen. Wir hatten diese merkwürdigen Krystallgebilde früher noch nicht bei der Piperonylsäure beobachtet und behandelten deshalb reine Piperonylsäure in derselben Weise. Nach dem Erkalten hatte sie sich durchaus in denselben merkwürdigen Formen abgeschieden, und die beiden Proben, zu denen ungefähr gleiche Quantitäten von Säure und Wasser angewandt waren, sahen absolut gleich aus. — Auch beim Sublimiren der Methylen-Protocatechusäure erhielten wir dieselben gut ausgebildeten Krystalle, wie früher bei der Piperonylsäure.

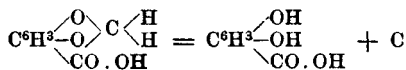
Nach dieser vergleichenden Untersuchung hielten wir eine Analyse der synthetisch bereiteten Säure für überflüssig. Um jeden möglichen Zweifel zu beseitigen, haben wir sie aber



noch in ihr Calciumsalz verwandelt. Wie in der ersten Abhandlung dieser Untersuchungen schon mitgetheilt ist, zeichnet sich das Calciumsalz der Piperonylsäure durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und sein vorzügliches Krystallisationsvermögen sehr aus. Das Calciumsalz der Methylen-Protocatechusäure glich in jeder Hinsicht vollständig dem piperonylsauren Salz.

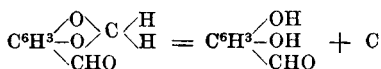
Nach diesen Versuchen kann es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, daß unsere früher ausgesprochene Ansicht über die Constitution des Piperonals und der Piperonylsäure die richtige ist. Dadurch sind zugleich sehr wesentliche Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, wie die Piperinsäure constituirt sei, gegeben. Wir enthalten uns, die Ansichten, welche wir uns in dieser Hinsicht gebildet haben, schon jetzt mitzutheilen, werden aber in einer vierten Abhandlung, nachdem wir vorher noch die in der ersten Abhandlung kurz beschriebenen Producte der Einwirkung von Brom auf diese Säure einem eingehenderen Studium unterworfen haben, darauf zurückkommen.

Von den Zersetzungen der Piperonylsäure, über welche wir in der zweiten Abhandlung berichtet haben, bietet jetzt, nachdem die Constitution der Säure festgestellt ist, namentlich eine ein erhöhtes Interesse. Wir fanden, daß die Piperonylsäure beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170° sich in freien Kohlenstoff und Protocatechusäure zersetzt und daß dieselbe Reaction auch beim Erhitzen mit Wasser allein eintritt, nur mit dem Unterschiede, daß dann eine höhere Temperatur erforderlich ist und bei dieser schon eine Spaltung der gebildeten Protocatechusäure in Kohlensäure und Brenzcatechin stattfindet. Diese Reaction, welche durch die Gleichung :



ausgedrückt werden muß, besteht darin, daß bei der hohen Temperatur die Anziehung, welche die beiden Sauerstoffatome auf die beiden in der Nähe befindlichen Wasserstoffatome der Gruppe CH^2 ausüben, so groß wird, daß das sie trennende Kohlenstoffatom aus dem Molecul eliminirt wird. Eine solche Reaction ist, so viel uns bekannt, bis jetzt ohne alle Analogie, wenn man nicht die von Berthelot beobachtete Zersetzung des Acetylendichlorids $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$ in Kohlenstoff und Salzsäure hierher rechnen will. Man könnte annehmen, daß bei der Zersetzung das Wasser eine wesentliche Rolle spielt und daß durch dieses der Methylenäther zersetzt wird, aber dann müßte Methylenalkohol oder Formaldehyd entstehen und dieser müßte schon bei 170 bis 200° sich in Kohlenstoff und Wasser spalten, was keineswegs wahrscheinlich ist, wenn man bedenkt, bei welch' hoher Temperatur sich dieses Aldehyd bei dem Versuch von Hofmann bildet.

Es schien uns wünschenswerth, diese jedenfalls sehr überraschende Reaction noch an einer anderen Verbindung zu studiren. Es war anzunehmen, daß das Piperonal sich ähnlich verhalten und bei gleicher Behandlung der Gleichung :



entsprechend unter Abscheidung von Kohlenstoff sich in das Aldehyd der Protocatechusäure verwandeln würde. Wir erhitzen reines Piperonal mit sehr verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter reiner Säure und 10 bis 12 Vol. Wasser) in einer zugeschmolzenen Röhre. Erst als die Temperatur auf nahezu 200° gestiegen war, fand Zersetzung statt. In der erkalteten Röhre war kein Druck vorhanden. Es hatte sich reiner Kohlenstoff abgeschieden und die davon abfiltrirte wässrige Lösung war vollkommen farblos und



wasserhell. Das an seinem charakteristischen Geruch so leicht erkenntliche Piperonal war vollständig zersetzt. Die wässerige Lösung schied beim Eindampfen schwach gefärbte Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften des von uns früher beschriebenen Aldehyds der Protocatechusäure besaßen. Die Reaction war, wie es schien, ganz glatt der obigen Gleichung entsprechend verlaufen, wenigstens haben wir weder in der wässerigen Lösung, noch durch Behandeln der abgeschiedenen Kohle mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln, das Vorhandensein anderer Körper nachweisen können. Die Flüssigkeiten, welche man durch Behandlung der Kohle mit Alkohol, Aether und Natronlauge erhält, sind zwar schwach bräunlich gefärbt, aber sie enthalten nur Spuren humusartiger Körper und nahezu die ganze Menge der Kohle bleibt ungelöst zurück. — Durch diese Zersetzung ist zugleich ein neuer Beweis geliefert, daß die früher aus dem Piperonal mit Phosphorchlorid und Wasser von uns erhaltene Verbindung das Aldehyd der Protocatechusäure ist.



4) Ueber die Aethylen-Protocatechusäure;

von *Rud. Fittig* und *Thomas Macalpine*.

Bevor wir die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche zur Synthese der Piperonylsäure ausführten, hielten wir es für angemessen, die Reactionsbedingungen durch einen analogen Versuch mit dem leichter darstellbaren und im Allgemeinen reactionsfähigeren Aethylenbromid zu studiren. Damals war die Arbeit von Kölle über die Dimethyl- und Diäthyl-Protocatechusäure *) noch nicht publicirt, es lagen nur die Angaben von Malin **) vor und nach diesen mußten wir erwarten, auf ungewöhnliche Schwierigkeiten bei unseren Versuchen zu stoßen. Um so mehr waren wir überrascht, daß wir gleich beim ersten Versuche eine recht gute Ausbeute an reiner Aethylen-Protocatechusäure erhielten. Wir haben darauf diese Säure in größerer Quantität dargestellt und sie genauer studirt, weil uns ein Vergleich ihres Verhaltens mit dem der Piperonylsäure sehr interessant erschien.

Zur Darstellung der Säure brachten wir 7 Gewichtstheile reiner Protocatechusäure mit 9 Th. käuflichen Kalihydrats und einem Ueberschuß von Aethylenbromid (20 Th.) in Röhren zusammen, schmolzen diese zu und mischten durch Schütteln und zeitweiliges Eintauchen in heißes Wasser den Röhreninhalt, bis derselbe in eine ziemlich gleichmäßige dicke braune Masse verwandelt war. Darauf wurden die Röhren noch 5 bis 6 Stunden im Wasserbade erhitzt. Unten in den Röhren hatten sich jetzt Krystalle von Bromkalium abgeschieden und darüber befand sich eine dicke braune Flüssigkeit. Nach dem Erkalten war der ganze Inhalt erstarrt und beim

*) Diese Annalen **159**, 240.

) Daselbst **152, 111.



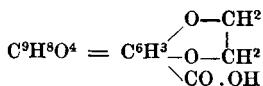
Anblasen öffneten sich die Röhren mit leichtem Druck. Die Masse wurde darauf mit heissem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Kalihydrat gelinde erwärmt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb die Aethylen-Protocatechusäure als eine dunkel gefärbte Krystallmasse zurück. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle und durch Sublimation liefs sie sich vollständig rein und farblos erhalten.

Zum Gelingen des Versuchs ist das möglichst innige Mischen des Röhreninhaltes vor dem anhaltenden Erhitzen durchaus erforderlich. Um diese lästige und zeitraubende Operation zu vermeiden oder wenigstens abzukürzen, haben wir bei unseren späteren Versuchen vor dem Zuschmelzen der Röhren eine geringe Quantität Wasser hinzugesetzt (auf 7 Grm. Protocatechusäure ungefähr 20 Tropfen). Dann wird der ganze Röhreninhalt schon bei gelindem Erwärmen flüssig. Unter diesen Verhältnissen ist es nicht erforderlich, das Product noch mit alkoholischem Kali zu behandeln. Man kann den Röhreninhalt nach der Beendigung der Reaction direct mit Wasser in eine Kochflasche waschen und das überschüssige Aethylenbromid mit den Wasserdämpfen abdestilliren. Die rückständige wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure eine schwarze pechartige Masse ab, von dieser wird siedend heifs filtrirt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt.

Um die Aethylen-Protocatechusäure vollkommen rein zu erhalten, empfiehlt es sich, sie in ihr leicht und gut krystallisirendes Calciumsalz zu verwandeln, dieses durch Umkrystallisiren zu reinigen und darauf in concentrirter wässriger Lösung mit Salzsäure zu zersetzen.



Die Analyse der so erhaltenen Säure gab Zahlen, die scharf mit den von der Formel



verlangten übereinstimmen.

0,242 Grm. gaben 0,5318 $\text{CO}^2 = 0,14504 \text{ C}$, und 0,1007 $\text{H}^2\text{O} = 0,01119 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C^9	108	60,00	59,93
H^8	8	4,44	4,61
O^4	64	35,56	—
	180	100,00.	

Die Aethylen-Protocatechusäure ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich leicht, wenigstens beträchtlich leichter löslich als die Piperonylsäure. In Alkohol löst sie sich fast in jedem Verhältniss. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in prachtvoll glänzenden, farblosen breiten Nadeln, aus Alkohol in Drusen von kurzen glänzenden Prismen. Sie schmilzt constant bei 133,°5 und läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung in glänzenden Prismen sublimiren.

Aethylenprotocatechusaures Calcium $(\text{C}^9\text{H}^7\text{O}^4)^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$ wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und Kalkspathpulver bereitet. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und eben so wie das piperonylsaure Salz durch sein großes Krystallisationsvermögen sehr ausgezeichnet. Aus Lösungen, welche kaum 1 Grm. Salz enthalten, scheiden sich oft centimetergrofse, nach allen Seiten gut ausgebildete compacte Krystalle aus, die in krystallographischer Beziehung dadurch besonders merkwürdig sind, dafs sämtliche Krystalle an den beiden entgegengesetzten Enden von convexen Flächen begrenzt sind. Herr Prof. v. Reusch, welcher die Güte hatte diese Krystalle näher zu untersuchen, theilt uns darüber Folgendes mit.

$p\ p\ (\text{an } a \text{ oder } \bar{a}) = 120^\circ$, $o, o, = 121^\circ$, $\bar{a}o, = 117^\circ 35'$,
wobei folgende Indices angenommen wurden :

$$p\ (110),\ a\ (100),\ o,\ (\bar{1}11).$$

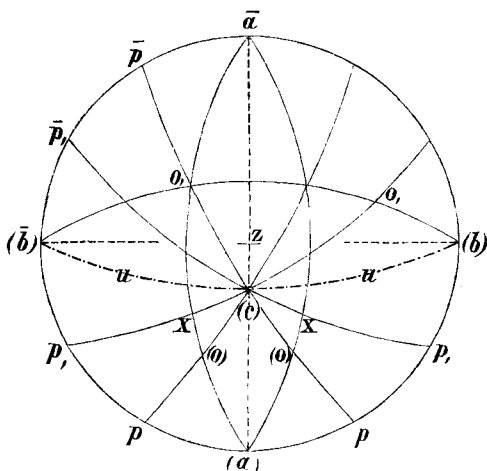
Man findet hiermit :

$$xz = 117^\circ 59' = 180^\circ - 62^\circ 1',$$

$$a : b : c = 0,654 : 1 : 0,667.$$

Die Säule p , erhält das Symbol (130) ; für das Paar x findet man durch Messung $xx = 127^\circ 36'$, $px = 138^\circ$, woraus für x die Indices (133) folgen.

Fig. 2.



Der Zusammenhang der Flächen wird besser in der stereographischen Figur 2 übersehen, welche das Bild der Krystallpole von oben in der Richtung der Säulenachse z enthält. Die zur Orientirung beigegefügt, aber nicht am Krystalle vorhandenen Flächensymbole sind in Klammern gesetzt. Man sieht, daß x in die Zonen $a(o)o, \bar{a}$ und $p, (c)\bar{p}$, fällt. Die Zone $(b)(c)$ ist nur durch die convexen Flächen u angedeutet.

Blätterdurchgänge konnten nicht aufgefunden werden; die Ringsysteme sind durch keine der natürlichen Flächen sichtbar.



0,2303 Grm. dieses Salzes verloren bei 130° Nichts am Gewicht, zwischen 150 und 200° aber 0,0194 H²O und gaben 0,0706 SO⁴Ca = 0,02076 Ca.

	Berechnet		Gefunden
	358	82,49	
(C ⁹ H ⁷ O ⁴) ²			—
Ca	40	9,21	9,01
2 H ² O	36	8,30	8,42
	434	100,00.	

Das Salz enthält demnach 2 Mol. Krystallwasser, welche aber erst bei einer über 150° liegenden Temperatur entweichen.

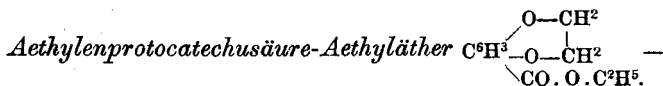
Aethylenprotocatechusaures Baryum (C⁹H⁷O⁴)²Ba + 2 H²O wurde wie das Calciumsalz bereitet; krystallisirt aus Wasser in prachtvollen glänzenden, vollkommen durchsichtigen compacten Krystallen, welche dem rhombischen oder monoklinen System angehören. Es ist wie das Calciumsalz in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich.

0,2224 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0151 H²O und gaben 0,0979 SO⁴Ba = 0,05756 Ba.

	Berechnet		Gefunden
	358	67,42	
(C ⁹ H ⁷ O ⁴) ²			—
Ba	137	25,80	25,88
2 H ² O	36	6,78	6,79
	531	100,00.	

Das *Natriumsalz* ist sehr leicht löslich und konnte nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden.

Alle diese Salze geben, eben so wie die piperonylsauren, mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag.



Die Lösung der Säure in absolutem Alkohol wurde in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt und darauf etwa eine halbe Stunde am aufwärts gerichteten Kühler im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Zusatz von



Wasser schied sich ein bräunlich gefärbtes Oel ab, welches beim Schütteln mit einer verdünnten Sodalösung und längerem Stehen an einem kühlen Orte allmählig fest wurde. Es wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und verdunstet. Erst als die Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volumen eingedampft war, schied sich der Aether als ein Oel ab. Beim Abkühlen mit Eis erstarrte dieses und gleichzeitig schieden sich aus der darüberstehenden Lösung kleine, völlig farblose, concentrisch gruppirte blätterige Krystalle ab. Läßt man die alkoholische Lösung bei Wintertemperatur in einem nicht geheizten Raum über Schwefelsäure freiwillig verdunsten, so scheidet sich der Aether in harten Prismen ab. Die Krystalle schmelzen, so lange sie sich in der Flüssigkeit befinden oder so lange ihnen noch Alkohol anhaftet, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur. Der Schmelzpunkt der im Exsiccator getrockneten Krystalle wurde constant bei 27 bis 28° beobachtet.

I. 0,2074 Grm. gaben $0,4797 \text{ CO}_2 = 0,13083 \text{ C}$, und $0,1073 \text{ H}_2\text{O} = 0,01192 \text{ H}$.

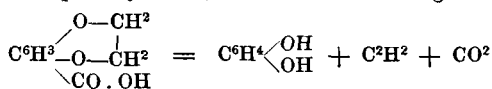
II. 0,0975 Grm. gaben $0,228 \text{ CO}_2 = 0,06218 \text{ C}$, und $0,0543 \text{ H}_2\text{O} = 0,00603 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ¹¹	132	63,46	63,08	63,78
H ¹²	12	5,77	5,74	6,19
O ⁴	64	30,77	—	—
	208	100,00.		

Zersetzung der Aethylen-Protocatechusäure beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure. — Beim Erhitzen mit Wasser und verdünnter Salzsäure ist die Aethylen-Protocatechusäure weit beständiger als die Piperonylsäure. Als wir sie mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirte Säure und 10 Vol. Wasser) in zugeschmolzenen Röhren auf 210 bis 220° erhitzen, war nach 6 Stunden noch keine Zersetzung bemerkbar. Erst bei 260° trat diese ein. Der Inhalt der erkalteten Röhren sah voll-



ständig wie bei den Versuchen mit der Piperonylsäure aus. Es hatte sich eine kohlige Masse abgeschieden, die in einer farblosen Flüssigkeit suspendirt war. Die letztere enthielt nur sehr wenig organische Substanz; beim Verdunsten hinterliefs sie einen gefärbten Rückstand, der sich fast vollständig in Toluol löste. Aus dieser Lösung schied sich eine kleine Menge einer farblosen krystallinischen Substanz ab, welche ihrem chemischen Verhalten nach Brenzcatechin war. Das führte uns zu der Vermuthung, die Reaction könnte, ähnlich wie bei der Piperonylsäure, nach der Gleichung :



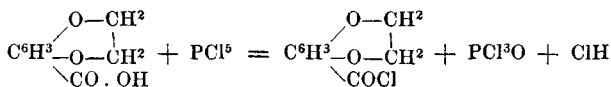
verlaufen sein. Die Röhren öffneten sich in der That beim Anblasen mit starkem Druck, aber als wir das gebildete Gas durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung leiteten, entstand kein Niederschlag. Acetylen hatte sich demnach nicht abgespalten. Da die Zersetzung augenscheinlich wenig glatt verläuft, haben wir sie nicht weiter verfolgt.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Aethylenprotocatechusäure. — Die sehr merkwürdige Zersetzung, welche die Piperonylsäure bei der Einwirkung von Phosphorchlorid und nachheriger Behandlung des Productes mit Wasser erleidet, hat uns veranlaßt, das Verhalten der Aethylenprotocatechusäure bei gleicher Behandlung zu studiren. 1 Mol. der reinen Säure wurde mit 3 Mol. Phosphorchlorid in einer kleinen Retorte zusammengebracht. Bei gelindem Erwärmen fand Einwirkung statt, die Masse verflüssigte sich theilweise, aber ein großer Theil des Phosphorchlorids blieb unverändert. Als wir jetzt stärker erwärmten, löste sich alles Phosphorchlorid auf, aber beim Erkalten schied sich ein Theil davon wieder ab, und als wir das gebildete Phosphoroxychlorid schliesslich abdestillirten, verflüchtigte sich mit diesem noch



eine reichliche Menge des Pentachlorids. Die in der Retorte gebliebene Flüssigkeit wurde darauf in kaltes Wasser geschüttet. Sie sammelte sich am Boden des Gefäßes als ein hellgelbes Oel an, welches unter dem Wasser langsam fest wurde, aber nicht vollständig. Beim Uebergießen mit siedendem Wasser schmolz das Product sofort wieder, zersetzte sich dann und löste sich nach kurzem Kochen vollständig auf. Aus dieser Lösung, welche viel Salzsäure enthielt, schied sich beim Erkalten eine reichliche Menge von Aethylenprotocatechusäure ab. Die davon abfiltrirte Lösung enthielt eine viel leichter lösliche Säure, welche durch mehrmalige Krystallisation ohne grofse Mühe rein erhalten werden konnte und dann den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften der Protocatechusäure besafs.

Die Reaction war demnach unter diesen Verhältnissen eine unvollständige geblieben. Von den drei Moleculen Phosphorchlorid hatte im Wesentlichen nur ein Molekul eingewirkt und die Aethylenprotocatechusäure nach der Gleichung :



in ihr Chlorid verwandelt, welches beim Kochen mit Wasser wieder in die Säure übergegangen war. Neben diesem Chlorid aber war eine kleine Menge eines andern Chlorids entstanden, welches beim Kochen mit Wasser sich in Protocatechusäure verwandelt hatte.

Um diese zweite Verbindung für sich zu erhalten, brachten wir darauf die Säure und das Phosphorchlorid in dem oben angegebenen Verhältnifs in einer Röhre zusammen, erwärmten gelinde, schmolzen, nachdem die erste Einwirkung vorüber war, die Röhre zu und erhitzen sie so lange auf 130°, bis sich beim Erkalten kein Phosphorchlorid mehr abschied. Beim Oeffnen der Röhren entwichen Ströme von Salzsäure. Der



Inhalt wurde in kaltes Wasser gegossen und zur Zersetzung der Chloride des Phosphors längere Zeit damit in Berührung gelassen. Es blieb ein schweres Oel zurück, welches selbst bei längerem Stehen nicht erstarrte. Die davon abgeessene wässerige Lösung enthielt Phosphorsäure und phosphorige Säure, denn sie schied aus Sublimatlösung Calomel ab.

Das Oel, welches nicht wohl in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden konnte, wurde darauf mit Wasser gekocht. Es löste sich unter Zersetzung langsam darin auf und diese Lösung lieferte beim Verdunsten eine sehr ansehnliche Quantität von reiner Protocatechusäure, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren farblos war, bei 198° schmolz und die charakteristische Reaction mit Eisenchlorid gab. Um jeden Irrthum auszuschließen haben wir die so erhaltene Säure analysirt.

0,1507 Grm. der lufttrockenen Säure verloren bei 100° 0,0165 Kry-
stallwasser und gaben nachher $0,2695 \text{ CO}^2 = 0,0735 \text{ C}$ und
 $0,0483 \text{ H}^2\text{O} = 0,00537 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C ⁷	84	48,83	48,77
H ⁶	6	3,49	3,56
O ⁴	64	37,21	—
H ² O	18	10,47	10,95
	172	100,00.	

Aethylenprotocatechusäure war bei diesem Versuch nicht regenerirt. Das anfänglich gebildete Chlorid derselben war demnach durch das überschüssige Phosphorchlorid vollständig weiter zersetzt. Das Verhalten der Aethylenprotocatechusäure bei diesen Reactionen ist demnach ganz analog dem der Piperonylsäure. Beide Säuren verwandeln sich unter Abspaltung der Methylene- oder Aethylengruppe in Protocatechusäure.

Um Aufschluß zu erhalten über die Natur des directen Productes der Einwirkung von Phosphorchlorid und über die



Reaction, welche bei der Zersetzung desselben mit Wasser stattfindet, namentlich auch um zu erfahren, ob dabei gasförmige Producte entstehen, erwärmten wir das ölige Product, nachdem es durch Behandeln mit kaltem Wasser von Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür befreit war, mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden im Wasserbade bei 100°. Nach dem Erkalten war das Oel vollständig verschwunden, es hatte sich in eine harte, nahezu farblose Masse verwandelt. Beim Oeffnen der Röhren war kein Druck bemerkbar. Gasförmige Zersetzungsproducte waren demnach nicht entstanden. Die wässrige Lösung enthielt viel Salzsäure und lieferte beim Eindampfen Krystalle von Protocatechusäure. Die feste Masse, welche sich in der Röhre abgeschieden hatte, war eine in kaltem Wasser vollständig unlösliche, chlorhaltige Säure. Sie löste sich mit Leichtigkeit in einer verdünnten kalten Lösung von kohlensaurem Natrium auf und wurde aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure als ein schneeweißer Niederschlag wieder gefällt. Die so gereinigte Säure wurde mit kaltem Wasser gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet. Sie begann bei 118° zu erweichen und war bei 121° vollständig geschmolzen. Augenscheinlich war sie demnach keine absolut reine Substanz, aber da sie sich beim Erwärmen mit Wasser und Alkohol leicht zersetzte, mußten wir auf eine weitere Reinigung verzichten.

I. 0,1898 Grm. gaben 0,2943 CO² = 0,08026 C, und 0,0428 H²O = 0,00475 H.

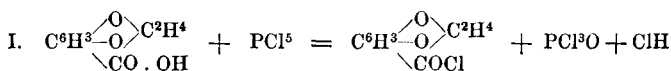
II. 0,185 Grm. gaben 0,2367 AgCl = 0,05855 Chlor.

	Berechnet		Gefunden		Berechnet	
C ⁹	108	43,37	42,28	C ⁹	108	38,10
H ⁶	6	2,41	2,50	H ⁵	5	1,76
Cl ²	71	28,52	31,65	Cl ³	106,5	37,56
O ⁴	64	25,70	—	O ⁴	64	22,58
	249	100,00			283,5	100,00.

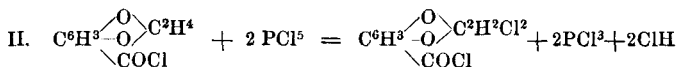


So wenig befriedigend die Resultate dieser Analyse auch sind, so zeigen sie doch deutlich, daß die Verbindung *Dichloräthylen-Protocatechusäure* ist, verunreinigt durch eine sehr kleine Menge eines chlorreicheren Substitutionsproducts.

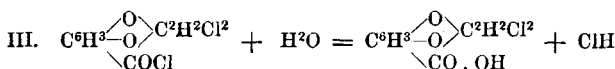
Beim Kochen mit Wasser in einem offenen Gefäße oder beim Erhitzen damit in einer zugeschmolzenen Röhre löst sich die Säure unter Zersetzung leicht auf. Alles Chlor ist nachher in Form von Salzsäure in der Lösung (bei der obigen Chlorbestimmung wurde diese Zersetzung praktisch verworthen), gasförmige Zersetzungsproducte treten nicht auf und die Lösung liefert beim Verdunsten reine Protocatechusäure. Wir haben keinen sicheren Aufschluß darüber erhalten, was bei dieser Zersetzung aus den beiden Kohlenstoffatomen der Aethylengruppe wird. Sie müssen sich in Form einer leicht löslichen Verbindung abgespalten haben, welche in der stark salzsäurehaltigen Mutterlauge von der Protocatechusäure bleibt. Die Analogie aller dieser Zersetzungen mit den bei der Piperonylsäure beobachteten macht es wahrscheinlich, daß diese Verbindung Glycolsäure ist. Man kann den ganzen Verlauf dieser successiven Reactionen dann durch die folgenden Gleichungen ausdrücken :



Aethylenprotocatechusäure-Chlorid.

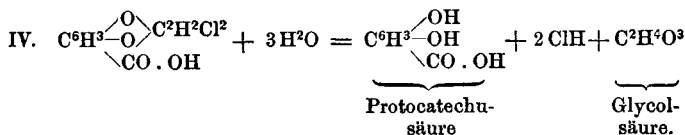


Dichloräthylenprotocatechusäure-Chlorid.



Dichloräthylenprotocatechusäure.





Diese Gleichungen, deren Richtigkeit, wenn wir von der Glycolsäure absehen, durch das Experiment bewiesen ist, entsprechen vollkommen denen, durch welche nach Remsen und dem Einen von uns *) die Zersetzung der Piperonylsäure ausgedrückt werden muß.

Darstellung der Aethylen-Protocatechusäure aus der Carbohydrochinonsäure. — Die Carbohydrochinonsäure, welche Hesse **) durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Chinasäure erhielt, soll nach ihm verschieden von der Protocatechusäure sein, Lautemann, Malin und Barth dagegen halten sie für identisch damit. Die neueren Arbeiten über aromatische Verbindungen haben klar genug gezeigt, welche Vorsicht bei der Entscheidung, ob Verbindungen identisch oder isomerisch sind, nothwendig ist. Da nun von allen bis jetzt bekannten Derivaten der Protocatechusäure die Aethylen-Protocatechusäure und deren Salze wohl die am Besten charakterisirten Verbindungen sind, so glaubten wir, daß durch die Umwandlung der Carbohydrochinonsäure in Aethylen-Carbohydrochinonsäure diese Frage am Sichersten und endgültig entschieden werden könne ***). Wir hatten uns deshalb, den Angaben von Hesse folgend, Carbohydrochinonsäure aus reiner Chinasäure dargestellt. Dabei machten

*) Diese Annalen **159**, 156.

) Daselbst **112, 52; **114**, 292 und **122**, 221.

***) Die Protocatechusäure zu den eben beschriebenen Versuchen war nach der Methode von Strecker durch Eintragen von piperinsaurem Kalium in schmelzendes Kalihydrat bereitet worden.



wir die Beobachtung, daß diese Säure keineswegs ein directes Product der Einwirkung von Brom und Wasser auf die Chinasäure ist. Wir behandelten die Chinasäurelösung so lange jedesmal mit etwa 10 Tropfen Brom, bis letzteres sich nach 12 stündigem Stehen noch unverändert am Boden des Stöpselcylinders befand. Dann wurde die roth gefärbte Lösung von dem Brom abgegossen und in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade nur so lange erwärmt, bis das freie Brom ausgetrieben und die Flüssigkeit ganz farblos geworden war. Nach dem Erkalten schüttelten wir sie wiederholt mit Aether aus, allein der Aether hinterliefs bei der Destillation keinen Rückstand. In der Lösung war demnach noch keine Carbohydrochinonsäure enthalten. Als wir dieselbe aber jetzt auf dem Wasserbade ungefähr auf ein Drittel eindampften, wobei ziemlich starke Färbung eintrat, und darauf wieder mit Aether ausschüttelten, erhielten wir eine sehr reichliche Menge von Carbohydrochinonsäure, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle leicht gereinigt werden konnte. Die Ausbeute war so gut, daß wir die vorherige Behandlung der Lösung mit Bleisalzen, wie Hesse empfiehlt, für überflüssig halten. Die Carbohydrochinonsäure entsteht demnach nicht durch Einwirkung von Brom auf die Chinasäure, sondern erst secundär durch die Zersetzung, welche ein bei dieser Reaction entstehender, in Aether unlöslicher Körper beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung erleidet.

Die so erhaltene Carbohydrochinonsäure war der auf andere Weise bereiteten Protocatechusäure außerordentlich ähnlich. Beim Behandeln mit Kalihydrat und Aethylenbromür verhielt sie sich genau so wie diese. Die entstandene schwer lösliche Säure wurde zunächst wieder in ihr Calciumsalz verwandelt. Dasselbe krystallisirte in der so sehr charakteristischen Form des äthylenprotocatechusauren Calciums und



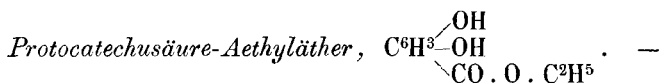
enthielt, wie die folgende Analyse zeigt, ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 120° noch nicht entwichen.

0,1846 Grm. des Salzes aus Carbohydrochinonsäure verloren bei 120° nicht am Gewicht, bei 200° aber 0,0159 Krystallwasser und gaben 0,0582 SO⁴Ca = 0,01712 Ca.

	Berechnet		Gefunden
(C ⁹ H ⁷ O ⁴) ²	358	82,49	—
Ca	40	9,21	9,27
2 H ² O	36	8,30	8,61
	434	100,00.	

Die aus diesem Salz abgeschiedene Säure schmolz bei 133° und besaß alle Eigenschaften der reinen Aethylen-Protocatechusäure.

Wir halten diesen Versuch für entscheidend; und glauben, daß die völlige Identität der Carbohydrochinonsäure mit der Protocatechusäure jetzt keinem Zweifel mehr unterliegen kann. Die Unterschiede, welche Hesse bei den beiden Säuren beobachtet hat, beruhen offenbar auf einem Irrthum.



Wir haben diesen Aether dargestellt, weil wir anfänglich beabsichtigten, ihn als Ausgangspunkt zur Darstellung der Aethylen-Protocatechusäure zu benutzen. Zu dem Zweck wurde die kalt mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von Protocatechusäure (aus Piperinsäure bereitet) in absolutem Alkohol kurze Zeit am aufwärts gerichteten Kühler im Wasserbade erwärmt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen und darauf aus siedendem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

0,2103 Grm. gaben 0,455 CO² = 0,1241 C, und 0,1105 Wasser = 0,01277 H.



	Berechnet		Gefunden
C ⁹	108	59,34	59,01
H ¹⁰	10	5,49	5,83
O ⁴	64	35,17	—
	182	100,00.	

Der Aether krystallisirt in glänzenden, farblosen Prismen, die bei 133 bis 134⁰ schmelzen. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er, bevor er sich löst.

Dieser Aether liefert gleichfalls einen Beweis für die Identität der Carbohydrochinonsäure mit der Protocatechusäure, denn die von uns beobachteten Eigenschaften sind vollständig dieselben, welche Hesse *) an dem Aether der Carbohydrochinonsäure wahrnahm.

5) Ueber einige neue Verbindungen der Naph- talingruppe;

von *J. P. Battershall*.

Die vielen neueren Arbeiten über die Abkömmlinge des Naphtalins haben gezeigt, daß dieser Kohlenwasserstoff ähnlich wie das Sumpfgas und das Benzol die Grundsubstanz für eine dritte große Gruppe von organischen Verbindungen ist. Man kennt bereits mehrere mit dem Naphtalin homologe Kohlenwasserstoffe, die Phenole und eine Anzahl von Säuren, welche dieser Gruppe angehören. Alle diese Verbindungen zeigen in ihrem chemischen Verhalten die größte Aehnlichkeit mit den entsprechenden Derivaten des Benzols. Es schien von Inter-

*) Diese Annalen **111**, 295.



esse zu sein, zu wissen, ob auch die anderen Klassen von Verbindungen, namentlich die Aldehyde und die dem Benzylalkohol analogen eigentlichen Alkohole, für welche man in dieser Gruppe bis jetzt keine Repräsentanten kennt, darstellbar seien und wie sich diese Verbindungen im Vergleich mit den gut bekannten Körpern der beiden anderen Gruppen verhalten.

Auf Veranlassung von Professor Fittig habe ich zunächst versucht, die Aldehyde der Naphtoësäure und Isonaphtoësäure (β -Naphtoësäure nach Merz) zu erhalten. Ich ging dabei vom Naphtalin aus, stellte die beiden isomeren Monosulfosäuren dar, trennte dieselben von einander nach den Angaben von Merz mittelst der Bleisalze und führte sie dann auf die bekannte Weise erst in die Cyanide und darauf in die Säuren über. Die so erhaltenen beiden Säuren waren noch nicht vollständig rein, weil offenbar die Trennung der Sulfosäuren keine ganz vollständige gewesen war. Ich verwandelte sie deshalb in ihre Calciumsalze. Die sehr ungleichen Löslichkeitsverhältnisse des naphtoësauren und isonaphtoësauren Calciums machen die Trennung der beiden Säuren sehr leicht und ermöglichen es, beide, ohne sehr grofse Mühe, in vollständig reinem Zustande zu erhalten. Die reinen Calciumsalze der beiden Säuren wurden dann mit ameisensaurem Calcium innig gemischt und das Gemenge aus kleinen Glasretorten destillirt. Bei Anwendung von naphtoësaurem Salz waren alle Versuche vergeblich, das Aldehyd zu erhalten. Bei der beschriebenen Operation bildeten sich trotz sehr vorsichtigen Erhitzens nur Spuren eines Aldehyds, dagegen sehr grofse Mengen von Naphtalin. Dieses negative Resultat steht im Einklang mit den Angaben von Hofmann *), dem es ebenfalls nicht gelungen ist, dieses Alde-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 42.



hyd in reinem Zustande zu erhalten. Ich habe den Versuch mit ziemlich ansehnlichen Mengen von naphtoësaurem Calcium dreimal wiederholt, aber jedesmal das gleiche ungünstige Resultat erhalten. Die Ursache davon liegt augenscheinlich darin, daß die Temperatur, bei welcher das Calciumsalz für sich in Naphtalin und kohlensaures Salz zerfällt, niedriger liegt als diejenige, welche zur Wirkung der beiden gemengten Salze auf einander erforderlich ist.

Bei meinen ersten Versuchen, zu denen ich ein naphtoësaures Salz verwandte, dem noch eine verhältnißmäfsig sehr kleine Menge von isonaphtoësaurem Salz beigemennt war, erhielt ich merkwürdiger Weise durch Behandeln des Destillationsproductes mit saurem schwefligsaurem Natrium und Zersetzen der entstandenen Verbindung mit kohlensaurem Natrium ein flüssiges Aldehyd, welches, wenn es auch Isonaphtoë-Aldehyd beigemennt enthielt, doch ganz andere Eigenschaften als dieses besafs. Wie es scheint, nimmt unter solchen Verhältnissen das naphtoësaure Salz mit an der Reaction Theil.

Weit günstigere Resultate wurden bei Anwendung von reinem isonaphtoësaurem Calcium erhalten.

Isonaphtoë-Aldehyd, $C^{10}H^7 \cdot CHO$. — Bei der Destillation eines innigen Gemenges von isonaphtoësaurem und ameisen-saurem Calcium geht ein dunkel gefärbtes Oel über, welches in der Vorlage theilweise erstarrt und aufser dem Aldehyd noch Naphtalin und vielleicht auch noch andere Körper enthält. Zur Isolirung des Aldehyds wurde das Destillat sehr anhaltend mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, dann abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filtrum zwischen Fließpapier gut abgepresst und dann mit Aether so lange gewaschen, als dieser noch Naphtalin daraus aufnahm. Es blieb die Verbindung des Aldehyds mit saurem schwefligsaurem Natrium in reinem Zustande als ein weifses Pulver zurück. Dieses wurde in einer Kochflasche



mit Wasser und etwas kohlensaurem Natrium versetzt und dann das Ganze destillirt. Das schon bei gelindem Erwärmen frei gewordene Aldehyd ging mit den Wasserdämpfen als ein farbloses Oel über, welches in der Vorlage und zuweilen schon in der Kühlröhre krystallinisch erstarrte. Die sehr kleine Menge, welche in dem Wasser gelöst bleibt, kann leicht daraus durch Schütteln mit etwas Aether gewonnen werden

Das so bereitete Aldehyd ist rein.

0,2312 Grm. gaben 0,7159 CO^2 = 0,1952 C, und 0,1059 H^2O = 0,0117 H.

	Berechnet		Gefunden
C ¹¹	132	84,61	84,42
H ⁸	8	5,13	5,07
O	16	10,26	—
	156	100,00.	

Das Isonaphtoë-Aldehyd ist in kaltem Wasser fast vollständig unlöslich, in siedendem Wasser etwas, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in sehr voluminösen, dünnen, glänzenden Blättchen, die einen schwachen, eigenthümlich aromatischen Geruch besitzen. Auch beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung schied es sich in Blättchen ab. Es schmilzt constant bei 59,5° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Wird das Aldehyd mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kalium gelinde erwärmt, so scheidet sich Manganhydroxyd ab und die davon abfiltrirte wasserhelle Lösung giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von reiner Isonaphtoësäure. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure lag bei 182°.

Concentrirte Salpetersäure löst das Aldehyd bei gelindem Erwärmen leicht auf unter Bildung einer krystallinischen, nicht



sauren Nitroverbindung, welche sich auf Zusatz von Wasser abscheidet.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung des Aldehyds entstehen mehrere, wie es scheint nicht krystallisirende Verbindungen, zu deren Reindarstellung und genaueren Untersuchung das Material nicht ausreichte.

Hydroisonaphtamid, $C^{33}H^{24}N^2 = (C^{10}H^7 \cdot CH)^3N^2$. — Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Isonaphtoë-Aldehyds gegen Ammoniak. Uebergießt man dasselbe mit alkoholischem Ammoniak, so löst es sich sehr leicht darin auf, aber wenn man die klare Lösung in einem verschlossenen Gefäße sich selbst überläßt, so scheidet sich nach einigen Tagen die ganze Menge des gelösten Aldehyds in Form eines unlöslichen Amids ab, welches sich an den Gefäßwänden in farblosen, harten, aus kleinen Krystallen bestehenden warzenförmigen Aggregaten absetzt. Die Analyse zeigte, daß diese Verbindung in derselben Beziehung zum Isonaphtoë-Aldehyd steht, wie das Hydrobenzamid zum Bittermandelöl.

- I. 0,1311 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,4249 $CO^2 = 0,1158 C$, und 0,0666 $H^2O = 0,0074 H$.
 II. 0,1515 Grm. gaben nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure, Fällen mit Platinchlorid und Glühen des Niederschlags 0,0635 Platin, entsprechend 0,00901 Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden
C^{33}	396	88,39	88,32
H^{24}	24	5,36	5,64
N^2	28	6,25	5,94
	448	100,00.	

Das Hydroisonaphtamid ist in Wasser, in kaltem Alkohol und in Aether ganz unlöslich. Es schmilzt bei 146 bis 150°, scheint aber bei dieser Temperatur schon eine geringe Zersetzung zu erleiden, wenigstens färbt es sich gelb und erstarrt nachher nicht wieder krystallinisch, sondern bildet eine gelbe,



amorphe, glasartige Masse. Siedendes Wasser wirkt nicht merklich auf diese Verbindung ein, bei längerem Kochen mit Alkohol aber löst sie sich, unter Zersetzung in Isonaphtoë-Aldehyd und Ammoniak. Kalte verdünnte Salzsäure ist ohne Einwirkung darauf. Das Amid hat demnach keine basischen Eigenschaften. Erwärmt man dasselbe mit sehr verdünnter Salzsäure aber ganz gelinde, so zersetzt es sich rasch und vollständig in Isonaphtoë-Aldehyd und Salmiak. Diese Reaction wurde zu der oben angeführten Stickstoffbestimmung benutzt.

Sulfonaphtoësäuren. Naphtoësäure löst sich sehr leicht und in sehr großer Menge in kalter, schwach rauchender Schwefelsäure auf. Diese Lösung giebt unmittelbar nach ihrer Darstellung in der Regel mit Wasser einen Niederschlag, läßt man sie aber ungefähr 24 Stunden stehen, so scheidet sich beim Eingießen in Wasser keine Naphtoësäure mehr ab. In der

Lösung befinden sich zwei isomere Säuren $C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup CO \cdot OH \\ \diagdown SO^2 \cdot OH \end{matrix}$, von welchen sich die eine, in bei weitem vorwiegender Menge gebildete, welche ich *α-Sulfonaphtoësäure* nennen will, leicht in reinem Zustande erhalten läßt. Neutralisirt man die Lösung mit kohlensaurem Baryum und dampft das Filtrat vom schwefelsauren Baryum auf ein kleines Volumen ein, so scheidet sich zuerst vorzugsweise α-sulfonaphtoësaures Baryum ab und dieses Salz kann durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser sehr leicht vollständig rein in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden.

Die aus diesem Salze durch genaues Ausfällen des Baryums mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene freie α-Sulfonaphtoë-säure krystallisirt aus der im Wasserbade fast vollständig eingedampften Lösung beim Stehen neben Schwefelsäure in dünnen farblosen Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich,



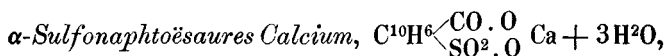
aber an der Luft nicht zerfließlich sind. Sie schmelzen zwischen 230 und 240° unter geringer Zersetzung.



— Dieses Salz krystallisirt in sehr schön ausgebildeten, farblosen, glänzenden und durchsichtigen compacten Krystallen, welche nach einer von Herrn Prof. v. Reusch ausgeführten Messung dem monoklinen System angehören. Es ist ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in kaltem.

0,3618 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren zwischen 130 und 170° 0,055 H²O und gaben 0,1825 SO⁴Ba = 0,10687 Ba.

	Berechnet		Gefunden
(C ¹¹ H ⁶ SO ⁵)	250	54,47	—
Ba	137	29,85	29,53
4 H ² O	72	15,68	15,20
	459	100,00.	



wurde durch Neutralisiren der freien Säure mit Kalkspathpulver und Verdunsten der Lösung erhalten. Es krystallisirt in hübschen dünnen Blättchen, die concentrisch gruppirt sind und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 180°.

I. 0,2439 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0371 H²O und gaben 0,0926 SO⁴Ca = 0,02724 Ca.

II. 0,3045 Grm. gaben 0,117 SO⁴Ca = 0,03441 Ca.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
(C ¹¹ H ⁶ SO ⁵)	250	72,68	—	—
Ca	40	11,63	11,17	11,30
3 H ² O	54	15,69	15,21	—
	344	100,00.		



wurde durch genaues Zersetzen des gelösten Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kalium und Eindampfen des Filtrats auf ein



kleines Volumen erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen dünnen Tafeln.

0,2335 Grm. verloren bei 150° $0,0235 \text{ H}_2\text{O}$ und gaben $0,111 \text{ SO}_4\text{K}^2$
 $= 0,0499 \text{ K}$.

	Berechnet		Gefunden
$(\text{C}^{11}\text{H}^6\text{SO}^5)$	250	68,64	—
K^2	78,2	21,47	21,37
$2 \text{ H}_2\text{O}$	36	9,89	10,06
	364,2	100,00.	

α -Sulfonaphtoësaures Kupfer, $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{smallmatrix} \text{Cu}$, scheidet sich auf Zusatz von Kupfervitriollösung zu der Lösung des Kaliumsalzes als ein bläulich-grüner Niederschlag ab, der in siedendem Wasser etwas löslich ist und daraus krystallisirt erhalten werden kann.

α -Oxynaphtoëssäure, $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$. Zur Bereitung dieser Säure wurde das gepulverte α -sulfonaphtoësaure Kalium in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren in geschmolzenes Kalihydrat eingetragen. Die Umwandlung erfolgt sehr leicht und ohne Bildung von Nebenproducten. Nach dem Erkalten wurde die Masse in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Unter Entwicklung von schwefliger Säure schied sich eine reichliche Menge einer, nahezu farblosen krystallinischen Säure ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein war. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure ist wasserfrei.

- I. 0,1585 Grm. gaben $0,4067 \text{ CO}_2 = 0,1109 \text{ C}$, und $0,0567 \text{ H}_2\text{O} = 0,00639 \text{ H}$.
- II. 0,2381 Grm. gaben $0,6061 \text{ CO}_2 = 0,1653 \text{ C}$, und $0,0956 \text{ H}_2\text{O} = 0,01062 \text{ H}$.
- III. 0,2248 Grm. gaben $0,087 \text{ H}_2\text{O} = 0,00966 \text{ H}$ (die Kohlenstoffbestimmung ging verloren).



	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ¹¹	132	70,21	69,96	69,42	—
H ⁸	8	4,25	4,03	4,46	4,29
O ³	48	25,54	—	—	—
	188	100,00.			

Die α -Oxynaphtoësäure krystallisirt aus siedendem Wasser in farblosen langen, dünnen verfilzten Nadeln. Sie ist ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol. Sie schmilzt bei 234 bis 237° und läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen ohne erhebliche Zersetzung in weissen, federigen Krystallen sublimiren. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig violetten Niederschlag.

Es ist mir nicht gelungen, gut charakterisirte Salze dieser Säure zu erhalten. Die durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlen saurem Baryum oder Calcium erhaltenen Salzlösungen färben sich beim Eindampfen immer dunkler und dunkler und scheiden eine dunkel-gefärbte amorphe, in Wasser nur theilweise wieder lösliche Masse ab. Es scheint erforderlich zu sein, dafs beim Eindampfen der Salzlösungen die Luft vollständig abgehalten werde.

Die α -Oxynaphtoësäure ist jedenfalls verschieden von der gleich zusammengesetzten, bei 185 bis 186° schmelzenden Carbonaphtolsäure, welche Eller *) und Schaeffer **) durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf das Naphtol erhielten.

β -Sulfonaphtoësäure. — Es ist oben erwähnt, dafs bei der Behandlung der Naphtoësäure mit rauchender Schwefelsäure noch eine zweite Sulfosäure gebildet wird. Das Baryumsalz derselben bleibt in der Mutterlauge von dem α -sulfo-

*) Diese Annalen **152**, 277.

) Dasselbst **152, 291.



naphtoësauren Baryum und scheidet sich nach dem Verdunsten daraus in undeutlich krystallinischen Massen ab, Es wurde wiederholt in Wasser gelöst und jedesmal die ersten Krystallisationen, welche noch α -sulfonaphtoësaures Salz enthielten, beseitigt. Die Analyse des schliesslich erhaltenen, möglichst reinen Salzes ergab dieselben Zahlen, wie die des gut krystallisirten α -sulfonaphtoësauren.

0,3874 Grm. verloren bei 180° 0,0582 H^2O und gaben 0,1969 $SO^4Ba = 0,11577 Ba$.

	Berechnet		Gefunden
$(C^{14}H^6SO^5)$	250	54,47	—
Ba	137	29,85	29,88
4 H^2O	72	15,68	15,02
	459	100,00.	

Aus diesem Baryumsalz habe ich das Kaliumsalz und durch Schmelzen des letzteren mit Kalihydrat die entsprechende Oxysäure dargestellt. Diese war indefs nicht rein, sie begann schon bei 195° zu schmelzen und war erst bei 210° ganz flüssig. Offenbar war dem Baryumsalz noch etwas α -Salz beigemengt gewesen und deshalb eine entsprechende Menge der α -Oxysäure mit entstanden. Meine Versuche, diese durch Krystallisation von der dem Anschein nach leichter löslichen β -Säure zu trennen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Ich erhielt keine Säure mit ganz constantem Schmelzpunkt.

Sulfoisonaphtoëssäure. — Die Isonaphtoëssäure verhält sich gegen rauchende Schwefelsäure fast genau so, wie die Naphtoëssäure. Sie löst sich darin leicht zu einer dunkelgefärbten syrupdicken Flüssigkeit, welche im auffallenden Licht blaue Fluorescenz zeigt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Baryum wurde ein Baryumsalz erhalten, welches äußerlich keine Garantie dafür bot, dafs es homogen und kein Gemenge isomerer Salze war. Es wurde deshalb versucht, ein besser charakterisirtes saures Baryum-



salz zu erhalten und zu dem Zweck die Hälfte der Salzlösung mit Schwefelsäure genau ausgefällt und dann heifs mit der andern Hälfte vereinigt. Beim Erkalten schied sich jetzt ein Salz in sehr schönen, grofsen, glänzenden, blätterigen Krystallen ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser dagegen ziemlich leicht löslich und deshalb durch Umkrystallisiren sehr leicht zu reinigen waren. Die Analyse ergab für dieses schöne Salz die Formel $(C^{11}H^7SO^5)^2Ba + 7H^2O$ (oder $+ 6\frac{1}{2}H^2O$); es war demnach das *saure Baryumsalz der Sulfoisonaphtoësäure*.

0,339 Grm. verloren bei 140° 0,0535 Wasser und gaben 0,103 SO^4Ba
 $= 0,06056 Ba$.

	Berechnet		Gefunden
$(C^{11}H^7SO^5)^2$	502	65,62	—
Ba	137	17,91	17,86
7 H^2O	126	16,47	15,78
	765	100,00.	

	Berechnet	
$(C^{11}H^7SO^5)^2$	502	66,40
Ba	137	18,12
$6\frac{1}{2}H^2O$	117	15,48
	756	100,00.

Neutrales sulfoisonaphtoësaurer Baryum, $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ SO^2 \cdot O \end{smallmatrix} Ba + H^2O$, wurde aus dem eben beschriebenen sauren Salz durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryum erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus der eingedampften Lösung in gut ausgebildeten monoklinen (oder triklinen) Krystallen.

0,1365 Grm. verloren bei 160° 0,007 H^2O und gaben 0,0775 SO^4Ba
 $= 0,0456 Ba$.

	Berechnet		Gefunden
$(C^{11}H^6SO^5)$	250	61,74	—
Ba	137	33,82	33,41
H^2O	18	4,44	5,12
	405	100,00.	



Aus den Mutterlaugen von dem sauren Baryumsalz konnte ich keine gut krystallisirte Verbindung abscheiden. Die Säure von welcher sich die beschriebenen Baryumsalze ableiten, ist jedenfalls bei weitem das Hauptproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Isonaphtoësäure.

Oxyisonaphtoësäure, $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} < OH \\ CO \end{smallmatrix} . OH$. Aus dem sauren sulfoisonaphtoësauren Baryum wurde das Kaliumsalz bereitet, dieses in geschmolzenes Kalihydrat eingetragen und die Masse wie oben bei der Darstellung der α -Oxynaphtoësäure weiter behandelt. Die Oxyisonaphtoësäure gleicht im Aeufsern sehr der Oxynaphtoësäure und krystallisirt wie diese aus siedendem Wasser in langen farblosen Nadeln. Sie schmilzt constant bei 212 bis 213°, also um ungefähr 25° niedriger, als die isomere Säure, und färbt sich bei ihrem Schmelzpunkt ziemlich stark.

0,1675 Grm. gaben 0,4209 $CO^2 = 0,1176 C$, und 0,069 $H^2O = 0,00766 H$.

	Berechnet		Gefunden
C^{11}	132	70,21	70,20
H^8	8	4,25	4,57
O^3	48	25,54	—
	188	100,00.	

Die Salze dieser Säure sind an der Luft eben so unbeständig, wie die der Oxynaphtoësäure. Neutralisirt man die Säure mit kohlensaurem Baryum und dampft die Lösung ein, so färbt sie sich stärker und stärker und hinterläßt schliesslich eine braune amorphe Masse. Alkohol bewirkt in der concentrirten wässerigen Lösung einen gleichfalls braun gefärbten flockigen Niederschlag. Die mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Säure giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt, mit



Eisenchlorid im ersten Augenblick eine gelbe Trübung, dann einen röthlichen Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit schwarz wird, mit Kupfervitriol einen grauen Niederschlag.

Ob diese Oxyisonaphtoësäure mit Schaeffer's β -Carbonaphtolsäure identisch oder nur isomerisch ist, läßt sich nicht sagen, da Schaeffer seine Säure nicht genau beschrieben und nicht einmal den Schmelzpunkt derselben angegeben hat.

Ueber eine durch schwefelhaltiges Mineralwasser bewirkte Veränderung von Gufseisen;

von Dr. *E. Priwoznik*.

(Der k. k. Academie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1873.)

Die im **163.** Bande dieser Annalen veröffentlichte Mittheilung über die Veränderung einer Bronze beim langen Liegen in der Erde veranlaßte Herrn A. Jarolimek, Director der Nadelfabrik in Hainburg, mich von einer auffallenden Veränderung in Kenntnifs zu setzen, die derselbe an einer eisernen Röhre beobachtete, welche nahe an zwölf Jahre in der Erde lag und zur Beförderung des an Schwefelwasserstoff reichen Mineralwassers nach dem eine halbe Stunde von Hainburg gelegenen Bade Deutsch-Altenburg diente.

Ein Bruchstück des Rohres zeigte eine deutlich wahrnehmbare ungleichartige Schichtung, was mich zur näheren Untersuchung desselben bewog, zumal es nach Gmelin*)

*) Handbuch der Chemie, Aufl. 4. **3**, 176.



einem Zweifel unterliegt, ob ein starkes Rosten bei gufseisernen Wasserleitungen, welches nur selten vorkommt, in einer eigenthümlichen Zusammensetzung des Roheisens, oder in der Einwirkung der im Wasser gelösten Stoffe begründet ist.

An der frischen Bruchfläche des Röhrenstückes, dessen Durchmesser 4,5 CM. und dessen Wandstärke an der dicksten Stelle 12, an der dünnsten aber nur 7 MM. beträgt, sind drei ungleichartige und scharf von einander abgegrenzte Schichten leicht erkennbar.

Die erste, innere und zugleich dünnste Schicht, deren Dicke sehr ungleich ist, besitzt eine braune Farbe und ein erdiges Aussehen. Dieselbe ist von der zweiten Schicht leicht zu trennen, an der stärksten Stelle nur 3 MM. dick, und enthält geringe Mengen von Schwefelwasserstoff eingeschlossen, wie sich beim Zerreiben durch den Geruch wahrnehmen läßt. Sie zeigt einen braunschwarzen Strich und verliert im gepulverten Zustande bei 110° C. 0,57 pC. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen giebt sie noch Wasser ab; später entwickelt sich Schwefelwasserstoff und endlich destillirt Schwefel über. Von verdünnter Salzsäure wird sie theilweise aufgelöst und zwar Anfangs unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, später riecht das Gas wie das gewöhnlich beim Auflösen des Roheisens auftretende. Es bleibt eine ansehnliche Menge eines fast schwarzen Pulvers zurück, welches an Schwefelkohlenstoff 12,29 pC. Schwefel abgiebt. Der Rückstand, welcher noch 7,94 pC. Eisen enthält, löst sich, nachdem er im Wasserstoffgase reducirt wurde, in Salzsäure und hinterläßt nur geringe Mengen von Kieselsäure und Kohle. Die Lösung von der ersten Behandlung der Substanz mit Salzsäure enthält 43,48 pC. Eisen und geringe Mengen von Magnesia.

Zur Bestimmung des chemisch gebundenen Schwefels wurde das bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure sich entwickelnde Gas durch eine alkalische Lösung von essig-



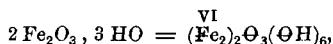
saurem Bleioxyd geleitet, das gebildete Schwefelblei mit Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen und in schwefelsauren Baryt umgewandelt, dem 1,63 pC. Schwefel entsprechen.

Neben den genannten Körpern wurden in der ersten Schicht noch Sauerstoff, geringe Mengen von Nickel und Kobalt, Kieselsäure in beiden Modificationen, Magnesia und Spuren von Ammonium- und Natriumchlorid nachgewiesen.

Die quantitative Analyse derselben ergab in 100 Theilen :

Eisenoxydhydrat [$(\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}_2)_2\Theta_3(\Theta\text{H})_6$]	81,08
Schwefel im freien Zustande	12,29
Schwefeleisen	4,48
Wasser, hygroskopisches	0,57
Nickel, Kobalt, Magnesia, lösliche und unlösliche Kieselsäure, Spuren von Kohlenstoff, Ammonium- und Natrium- chlorid und Verlust	1,58
	100,00.

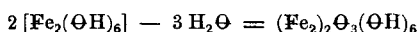
Die erste, innere Schicht besteht also der Hauptmasse nach aus einem innigen Gemenge von Eisenoxydhydrat mit Schwefeleisen und Schwefel. Dieses Eisenoxydhydrat besitzt die Formel



ist identisch mit dem Brauneisenstein oder Limonit und mit dem Eisenroste, welchem Berzelius zuerst diese Formel gab.

Nach den Beobachtungen von Wittstein entsteht es auch aus dem gefällten, amorphen und normalen Eisenoxydhydrat, wenn es längere Zeit im Wasser aufbewahrt wird.

Es ist daher möglich, daß auch beim Rosten des Eisens ein Stadium eintritt, wo sich normales Eisenoxydhydrat bildet, welches bei langer Berührung mit Wasser nach der bekannten Gleichung



in Limonit übergeht.



Läßt man Wasser von der genannten Mineralquelle kurze Zeit an der atmosphärischen Luft stehen, so wird es durch ausgeschiedenen Schwefel milchig. Am Grunde des Brunnens und an allen unter dem Wasser stehenden Bestandtheilen des Schöpfwerkes findet man einen dunklen schleimigen Niederschlag, in welchem Schwefeleisen sich nachweisen läßt.

Die oben angeführte Analyse liefert daher den Beweis, daß sich diese Niederschläge auch in den Leitungsröhren bilden und mit dem aus der Röhrenmasse entstandenen Eisen-oxydhydrat innig gemengt an gewissen Stellen als eine dichte und fest anhaftende Kruste absetzen.

Die zweite und mittlere Schicht nimmt an manchen Stellen die halbe Dicke der Röhrenwand ein, ja sie ist theilweise ganz allein vorhanden. Sie besitzt eine vom grauen Roheisen oder Gufseisen ganz verschiedene, blätterig-krystallinische Textur, läßt sich leicht in Stücke zerschlagen und im Stahlmörser pulvern. Bei genauer Besichtigung stellt sich diese Schicht wieder aus zwei verschiedenen Lagen bestehend dar, von welchen die innere einen etwas dunkler grauen Farbenton besitzt, als die äußere. Ihr Strich ist dem des käuflichen Schwefeleisens vollkommen gleich. Es schien daher möglich, daß die beschriebene Structurveränderung in einem Gehalte von Schwefeleisen seinen Grund haben könne.

Das bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf diese Substanz sich entwickelnde Gas gab indeß in einer alkalischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd nur ganz geringe Mengen von Schwefelblei.

Die Ursache dieser eigenthümlichen Structur kann daher einem Gehalte von Schwefeleisen nicht zugeschrieben werden.

Zur Bestimmung des Eisens in der zweiten Schicht wurden 0,608 Grm. Substanz in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Der unlösliche Theil gab nach Entfernung des Kohlenstoffs durch Verbrennung im Sauerstoffgase und darauffolgender Re-



duction im Wasserstoffgase das Eisen an Chlorwasserstoffsäure gänzlich ab. Nach Entfernung der Kieselsäure geschah die Trennung des Eisens vom Mangan durch essigsäures Natron. Die Bestimmung ergab 0,481 Grm. Eisenoxyd oder 79,2 pC. Eisen.

Die dritte, äußere Schicht erkennt man an dem vollkommen metallglänzenden und feinkörnigen Bruche sogleich als unverändertes graues Roheisen. Es gab in 0,488 Grm. nach derselben Trennungsmethode 0,452 Grm. Eisenoxyd, d. i. 92,6 pC. Eisen und enthält daher um 13,4 pC. Eisen mehr, als die vorhergehende Schicht.

Schließlich wurden gleiche Gewichtsmengen von beiden Schichten mit neutralem Kupferchlorid behandelt, um die aus Graphit und Kohle bestehenden Rückstände ihrer Menge nach mit einander vergleichen zu können. Dabei ergab sich, daß der Kohlenstoffgehalt in der zweiten Schicht viel größer ist, als in der dritten.

Die Mineralquelle von Deutsch-Altenburg *) ist reich an Schwefelwasserstoff und enthält namhafte Mengen von Chlor-natrium. Ueberdies sind in derselben noch enthalten Kohlensäure, kohlensaure Magnesia, kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk, Chlorcalcium, Chlormagnium, schwefelsaures Natron, Kieselsäure und geringe Mengen von Jodnatrium.

Das Verhalten von mehreren dieser Bestandtheile gegen Eisen ist bereits ermittelt. So fand Payen **), daß bei der Einwirkung eines Gemisches von lufthaltigem Wasser, Kochsalz und kohlensaurem Natron auf Gußeisen die Oxydation schon nach einer Minute beginnt, wobei zuerst weißliches Eisenoxydulhydrat gebildet wird, welches sich zunächst in Eisenoxyduloxyhydrat und endlich in Oxydhydrat verwandelt.

*) Das Bad Deutsch-Altenburg von Dr. Kreuziger, S. 45.

) Handbuch der Chemie von Gmelin, 4. Aufl., **3, 176.



Eine Lösung von Kochsalz allein wandelt das Eisen schon in Einfach-Chloreisen um.

Nach *Bonsdorff* befördert Schwefelwasserstoffgas das Rosten des Eisens, indem sich Einfach-Schwefeleisen bildet, welches sich in schwefelsaures Eisenoxydul umwandelt. Deshalb soll auch ein Schwefelgehalt des Eisens das Rosten desselben beschleunigen.

Selbst ausgekochtes reines Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur vom Eisen zersetzt, wenn dieses mit electronegativen Stoffen, wie Eisenoxyd u. s. w. in Berührung ist. Schneller noch erfolgt diese Zersetzung, wenn das Wasser Kohlensäure enthält, indem sich kohlensaures Eisenoxydul bildet. *C. v. Hauer* *) erhielt Lösungen, welche auf 10,000 Theile Wasser bis zu 9,1 Theil einfach-kohlensaures Eisenoxydul enthielten.

Die Bildung von knolligen Auswüchsen, welche in den eisernen Wasserleitungsröhren von Grenoble beobachtet wurden und den Lauf des Wassers nicht unbedeutend verzögerten, hat nach einer Beschreibung von *Payen* **) ebenfalls nur ihren Grund in einer ausgedehnten Oxydation des Eisens, welche wesentlich befördert wurde durch mehrere der oben angeführten fixen und flüchtigen Bestandtheile des Wassers.

In den Resultaten der von *Scheele* ***) ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung mehrerer im Wasser gelösten Salze des Schwefels, Stickstoffs und Chlors auf Eisen sieht auch *Persoz* †) die Ursache einer auffallenden Oxydation, welche er am Thurme der Kirche Saint-Georges in Schel-

*) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1860, 189.

) *Annal. de Chim. et de Phys.* [1], tom. **63, p. 405.

***) *Mémoires de Scheele*, tom. II, p. 14.

†) *Annal. de Chim. et de Phys.* [3], tom. **24**, p. 506.



stadt an einem in der Mauer befestigten eisernen Gürtel beobachtete, der dem zufälligen Einflusse stickstoffhaltiger Salzlösungen durch längere Zeit ausgesetzt war.

Es unterliegt daher kaum einem Zweifel, daß außer den schon genannten Verbindungen auch die anderen Chloride, Sulfate und wahrscheinlich auch das Jodid der in Rede stehenden Mineralquelle bis zu einem gewissen Grade das Rosten des Eisens befördern.

Aus dem Angeführten geht hervor, daß die chemische Zusammensetzung dieses Mineralwassers für die Oxydation des Eisens eine besonders günstige ist. Offenbar ging hierbei auch ein Theil desselben in Lösung und es blieb die genannte graphitreichere und weniger dichte Masse zurück. Diefs ist die einzige Ursache der besprochenen Texturveränderung, welche im höheren Grade an den bei Carlsrona im Meere versunkenen und nach 50 Jahren zu Tage gehobenen gußeisernen Geschützen beobachtet wurde, deren Masse, wie sie Berzelius *) beschreibt, bis zu einem Drittel in einen grauen, dem Graphit ähnlichen Körper verwandelt war.

Diese Erscheinung findet auch statt, wenn man auf graues Roheisen Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure durch lange Zeit einwirken läßt. Der Rückstand enthält nach den Versuchen von Calvert **) 79,9 pC. Eisen. Die Zahl stimmt mit dem oben angegebenen Eisengehalte in der zweiten Schicht nahezu überein.

Das Mineralwasser wirkt also auf Gußeisen eben so, wie verdünnte Säuren und wie das Meerwasser.

Wien, chemisches Laboratorium am k. k. Hauptmünzamte.

*) Lehrbuch der Chemie von Berzelius 3, 454.

**) Metallurgie von J. Percy 2, 190.

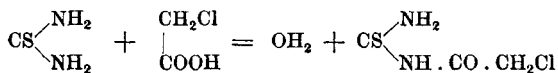


Ueber Sulfhydantoïn (Glycolylsulfoharnstoff);

von *Richard Maly**).

Wenn man Monochloressigsäure in einem Kölbchen schmilzt und Sulfocarbamid **) in gepulvertem Zustande einträgt, so sieht man bald Einwirkung durch Temperaturerhöhung und Aufschäumen, wobei aber nur wenig Chlorwasserstoff entweicht. Führt man in kleinen Portionen mit dem Eintragen des Schwefelharnstoffs fort, so kann man durch die bei der Einwirkung selbst freiwerdende Wärme die Masse flüssig erhalten, aber bevor noch ein Molecul Schwefelharnstoff auf ein Molecul Monochloressigsäure eingetragen ist, erstarrt ziemlich rasch, selbst wenn man nunmehr die Flamme herumspielen läßt, das Ganze zu einem Krystallkuchen.

Mit wenig Alkohol zerrieben und in der Presse abgepreßt, dann durch Auflösen in Wasser und Abkühlen mit Eis, erhält man eine reichliche, fast weisse Krystallisation, aus der den letzten Rest der Färbung Thierkohle gut wegnimmt. Oder man kann auch mit Vorthail das Rohproduct der Einwirkung in Wasser lösen und mit starkem Alkohol fällen, die braunen Nebenproducte bleiben im Alkohol gelöst. Der so erhaltene Körper ist Monochloracetylsulfoharnstoff und entsteht aus beiden Componenten unter Wasseraustritt :



Der Monochloracetylsulfoharnstoff ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, kaum in Aether, schmilzt nicht

*) Der kaiserl. Acad. der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1873.

) J. E. Reynolds, diese Annalen **150, 224.



unzersetzt, sondern zu einer schwärzliche Dämpfe ausstossenden Masse, die eine leichte aschefreie Kohle giebt.

Die wässrige Lösung giebt mit Silbersalpeter einen weissen Niederschlag, der sich in Ammon erst beim Erwärmen löst; Bleiacetat giebt keine Fällung, setzt man aber Kalilauge zu und kocht, so scheidet sich langsam Schwefelblei ab. Sublimat fällt nichts, bei Gegenwart von Aetzkali aber bildet sich viel Schwefelquecksilber. Kochen mit Quecksilberoxyd allein löst den Schwefel nicht aus der Verbindung aus, während dies aus der Muttersubstanz dem Sulfocarbamid unter diesen Umständen leicht gelingt, unter Bildung von Dicyandiamid (Hofmann).

Mit mäfsig starker Salpetersäure erwärmt oxydirt sich die Verbindung unter gleichförmiger Gasentwicklung und die Flüssigkeit enthält dann Salzsäure und Schwefelsäure.

- I. 0,3614 Grm. mit chromsaurem Blei und Kupfer verbrannt liefern entstehen 0,3162 CO_2 und 0,1114 H_2O .
- II. 0,4357 Grm. liefern entstehen 0,3850 CO_2 und 0,1325 H_2O .
- III. 0,5061 Grm. gaben nach dem Oxydiren mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat 0,4620 Chlorsilber.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClN}_2\text{OS}$ verlangt
C	23,86	24,09	—	23,60
H	3,42	3,38	—	3,28
Cl	—	—	22,60	23,27.

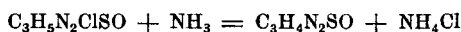
Aus diesem Chloracetylsulfoharnstoff erhält man leicht das Hydantoin aus der Reihe der geschwefelten Harnstoffe, das sich von dem von Baeyer*) entdeckten Hydantoin (Glycolylharnstoff) nur dadurch unterscheidet, dafs es statt 1 O ein Atom S enthält, und daher *Glycolylsulfoharnstoff* oder *Sulfhydantoin* genannt werden kann.

*) Diese Annalen **130**, 129.

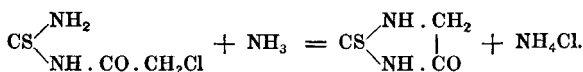


Seine Bildung ist analog der des gewöhnlichen Hydan-
toïns, das Baeyer dadurch dargestellt hat, dafs er Mono-
bromacetylharnstoff mit weingeistigem Ammoniak behandelte,
wobei Hydrobrom austrat. Während aber, um vom Mono-
bromacetylharnstoff den Bromwasserstoff abzuspalten, mehrere
Stunden mit Ammoniakalkohol erhitzt werden mufste, löst
sich aus dem Chloracetylsulfoharnstoff die Salzsäure schon
in wenigen Minuten nach der Einwirkung von wässerigem
Ammoniak aus.

Die Darstellung des Sulphydantoïns ist demnach eine sehr
einfache. Die vorher beschriebene Verbindung wird in war-
mem Wasser gelöst und noch warm mit Ammoniak versetzt.
Auch Barytwasser thut die gleiche Wirkung. Nach Kurzem
scheiden sich dann glänzende dünne Prismen aus, die sich
reichlich vermehren bis zum völligen Kaltwerden der Flüssig-
keit. War diese stark concentrirt, so erstarrt sie sofort zu
einem dicken Krystallbrei sehr feiner Nadeln des Sulphydan-
toïns, welche schon von vornherein fast weifs sind. Man
kann daher auch direct das Product der Einwirkung der
Monochloressigsäure auf Schwefelharnstoff zur Darstellung
verwenden mit dem Effect noch reichlicherer Ausbeute. Die
ganz glatte Reaction läfst sich so ausdrücken :



oder



Das Sulphydantoïn ist ein Körper von grossem Krystalli-
sirvermögen, löst sich leicht in heissem Wasser und scheidet
sich daraus bei langsamem Abkühlen in $\frac{1}{2}$ Zoll langen dün-
nen spröden Prismen ab, die ganz weifs oder kaum gelblich
sind. Bei raschem Abkühlen entsteht ein Brei zarter, dem
schwefelsauren Chinin ähnlicher Nadelchen. Kaltes Wasser
löst wenig, Alkohol fast nichts, Aether ebenfalls nicht. Der



Schmelzpunkt ist nicht bestimmbar; im Oelbad langsam auf 200° erhitzt tritt unter Braunfärbung und Bildung eines dunklen Sublimats Zersetzung ein. Gegen Aetzkali und Sublimatlösung verhält sich das Sulphydantoin wie die vorige Substanz.

I. 0,3594 Grm. gaben 0,4072 CO₂ und 0,1126 H₂O.

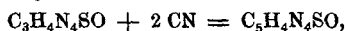
II. 0,5169 Grm. Substanz einer anderen Darstellung gaben 113 CC. feuchten Stickstoff bei 17° C. und 26,4 P. Z. HgDr.

Daraus berechnet :

	I.	II.	Formel C ₃ H ₄ N ₂ SO verlangt
C	30,90	—	31,03
H	3,48	—	3,45
N	—	23,79	24,13.

Der Versuch, durch anhaltendes Kochen mit Silberoxyd den Körper zu entschwefeln und so zu dem gewöhnlichen Hydantoin zu gelangen, gab kein glattes Resultat. Die Bildung von Schwefelmetall geht auch hier nur träge von Statuten, und es erscheint nach Kurzem ein zartes grauliches Pulver, das sich hautförmig abscheidet. Das Filtrat entsilbert, gab eine kleine Menge Krystalle, von denen nicht entschieden werden konnte, ob sie mit Hydantoin identisch sind. Ebenso als der Chloracetylsulfoharnstoff direct mit Barytwasser und Silberoxyd zugleich in wässriger Lösung gekocht wurde, wurde keine reine Zerlegung beobachtet.

Nicht besser ging es mir mit einer Reaction, wegen deren Realisirung die vorigen Körper überhaupt dargestellt wurden, nämlich die Einwirkung von Cyan. Sulphydantoin + 2 CN gäbe ein geschwefeltes Xanthin (Xanthin + S—O) :



und wäre seine Bildung analog dem von mir früher beschriebenen *), so leicht entstehenden Thiosinnamindicyanür. Der Versuch gelang jedoch nicht.

*) Wien. acad. Sitzungsberichte 57.



Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dafs ich den von T o l l e n s *) auf Grund meiner Beobachtungen an den Thio-sinnaminen angestellten Versuch einer Synthese der Parabansäure durch Behandlung von Harnstoff mit Cyan ebenfalls mit demselben negativen Resultate gemacht habe, und dafs auch der geschwefelte Harnstoff, wie ich gefunden habe, der Reaction sich nicht zugänglicher zeigte.

Durch Wasseraufnahme müfste das Sulphydantoïn eine Säure geben; die Sulphydantoïnsäure analog der Hydantoïnsäure von Baeyer oder der von Urech **) aus dem Acetonylharnstoff dargestellten Acetonuraminsäure. Beide entstehen unter der Einwirkung kochenden Barytwassers. Als das Sulphydantoïn mit Barytwasser im offenen Gefäfse gekocht wurde, blieb es unverändert, krystallisirte nach dem Erkalten wieder aus. Wurde sehr starkes Barytwasser genommen und einige Tage im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so fand man nach dem Oeffnen keinen Gasdruck und eine trübe Flüssigkeit, die verdünnt zum Kochen erhitzt und mit CO₂ behandelt wurde. Das Filtrat vom Baryumcarbonat gab abgedunstet neben etwas gelbem Pulver ein gummöses, in Wasser ungemein lösliches Barytsalz. Durch wiederholtes Auflösen und Fällen mit starkem Alkohol erhielt man es als weifses Pulver. Es schmolz nicht unverändert, und hinterliefs nach dem Einäschern kohlen-sauren Baryt und Schwefelbaryum. Sein Baryumgehalt betrug 46 bis 47 pC., was zu einem sulphydantoïnsauren Baryum nicht stimmt.

Mit Metallen giebt das Sulphydantoïn theils schwerlösliche, theils krystallisirbare Verbindungen, die aber nicht weiter untersucht wurden.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 68.

) Diese Annalen **164, 267.



Nachträgliche Bemerkung vom Verfasser.

Die vorstehende, aus den Sitzungsberichten der Wiener Academie mitgetheilte Abhandlung bedarf einer kleinen Richtigstellung.

Während des Drucks derselben und nach dem Erscheinen des Auszugs im Wiener acad. Anzeiger 1873, Nr. 6 kam die Notiz von Volhard in diesen Annalen **166**, 383, in welcher angegeben wurde, daß Volhard mit dem gleichen Gegenstande sich beschäftigend durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Sulfoharnstoff zwar einen Körper erhielt, der mit dem oben von mir beschriebenen Monochloracetyl-sulfoharnstoff gleich zusammengesetzt war, aber eine andere Constitution hatte, und zwar als salzsaurer Glycolylsulfoharnstoff aufzufassen war.

Da es mir, wie schon aus dem Obigen hervorgeht, um Producte zu thun war, für die ich den von mir erst neu darzustellenden Sulfoharnstoff nur als Ausgangspunkt brauchte, so habe ich das für mich ganz untergeordnete Product der ersten Einwirkung, nachdem einmal festgestellt war, daß es mit Alkalien den gesuchten Glycolylsulfoharnstoff lieferte, nur oberflächlich berücksichtigt, und ich hielt in Uebereinstimmung mit der empirischen Formel und nach Analogie in der Sauerstoffreihe die Herausholung von Chlorwasserstoff als das Resultat der Alkalieinwirkung auf die Chloracetylgruppe. Ich habe übersehen, daß der Glycolylsulfoharnstoff in Salzsäure gelöst wieder den fraglichen Körper liefert, und derselbe ist daher von mir irrig als Chloracetylsulfoharnstoff bezeichnet worden, während er, wie Volhard richtig angiebt, als salzsaurer Glycolylsulfoharnstoff zu betrachten ist.

So weit ist meine vorstehende Arbeit zu berichtigen, und es erklärt sich daraus auch die daselbst hervorgehobene



grofse Leichtigkeit, mit der bei Einwirkung von Ammon der Sulfoharnstoff sich bildet, gegenüber der Darstellung von Glycolylharnstoff. An den beobachteten Thatsachen habe ich kein Wort zu ändern.

Insbruck, im Mai 1873.

Bestimmung des Siedepunkts von Flüssigkeiten bei normalem Barometerstand von 760 MM.;

von Dr. *H. Bunte.*

(Hierzu Tafel I.)

Um für die Siedepunkte von Flüssigkeiten vergleichbare Zahlen zu erhalten, ist es üblich, die bei irgend einem Barometerstand beobachtete Temperatur durch Reduction derselben auf 760 MM. zu corrigiren. Man macht dabei die Voraussetzung, dafs sich die Dampfspannung der untersuchten Flüssigkeiten mit zu- oder abnehmendem Druck in gleicher Weise ändert, wie die Tension des Wasserdampfes.

Dafs eine solche Annahme nicht immer zulässig ist, hat Regnault durch seine Versuche über die Spannkkräfte von Alkohol- und Aetherdampf gegenüber von Wasserdampf längst nachgewiesen, und es entsteht daher durch Einführung dieser Correction, besonders bei genauen Siedepunktsbestimmungen, ein erheblicher Fehler, wenn die Differenz zwischen dem abgelesenen Barometerstand und dem normalen sehr grofs ist.

Um nun eine Correction ganz zu vermeiden und den Siedepunkt bei 760 MM. Druck direct abzulesen, habe ich mich eines Apparates bedient, dessen Construction darauf be-



ruht, daß der Luftdruck, welcher niedriger ist als der normale, durch einen constanten Wasserdruck auf 760 MM. ergänzt wird.

Die Einrichtung des höchst einfachen Apparates ist aus Fig. 3 und 4 der Tafel I. zu ersehen.

Er besteht aus drei Haupttheilen : 1) einem in gewöhnlicher Weise eingerichteten Destillationsapparat für Siedepunktsbestimmungen mit tubulirter Vorlage, 2) einer 5 bis 6 Liter fassenden Flasche von 20 Cm. Horizontaldurchmesser, die ich als Druckflasche bezeichnen will, und 3) aus einem kreuzförmigen Wasserzuflußrohr, das mit einem Reservoir oder der Wasserleitung in Verbindung steht.

Die Mündung der Druckflasche ist durch einen Caoutchoukstopfen mit drei Durchbohrungen verschlossen; in die eine Durchbohrung führt ein Knierohr, das unter dem Stopfen mündet und dessen anderer Schenkel in einen starken Caoutchoukschlauch gesteckt ist; in die andere Oeffnung des letzteren ist ein Chlorcalciumrohr eingesetzt, das durch passende Caoutchouk- und Glasröhren mit der tubulirten Vorlage des Destillationsapparates in luftdichter Verbindung steht.

In die zweite, die mittlere Durchbohrung des Stopfens der Druckflasche, ist ein weites, gerades Glasrohr so eingesetzt, daß es bis auf den Boden der Flasche reicht und über den Stopfen etwa 10 Cm. hervorragt. Ueber die obere Mündung desselben wird ein ungefähr 6 Cm. langer Caoutchoukschlauch zur Hälfte eingeschoben. In diesem kann nun ein etwa 60 Cm. langes engeres Rohr, das etwa 6 Cm. von seinem oberen Ende entfernt zwei seitlich angeschmolzene kurze Rohrstücke trägt, wie in einer Stopfbüchse luftdicht auf und ab bewegt werden.

In die dritte Durchbohrung des Stopfens der Druckflasche führt ein kurzes, unter dem Stopfen mündendes Glasrohr, an das ein mit Schrauben-Quetschhahn versehener 30 Cm. langer Caoutchoukschlauch angesetzt ist.



Ist die Flüssigkeit in das Destillationsgefäß gebracht und das Thermometer luftdicht aufgesetzt, so bringt man das in der Stopfbüchse verschiebbare kreuzförmige Rohr in eine solche Höhe, daß die seitlichen Ansätze so viele Millimeter von dem Wasserspiegel der Druckflasche entfernt sind, als die Höhe einer Wassersäule betragen muß, welche den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 MM. ergänzt *).

Man bläst nun durch den Caoutchoukschlauch so viel Luft ein, daß das Wasser der Druckflasche an den seitlichen Ansätzen des kreuzförmigen Rohres ausfließt, preßt in demselben Moment den Caoutchoukschlauch mit den Fingern zusammen und schließt durch den Quetschhahn die eingepreßte Luft ab.

Zugleich läßt man Wasser aus einer Leitung von e nach d fließen.

Wird nun die Destillation begonnen, so dehnt sich die Luft im Apparat aus und es fließt etwas Wasser aus dem Rohr d aus, der Druck wird jedoch durch die geringe Aenderung des Niveaus in der Flasche nicht wesentlich alterirt. Fließt nun stets Wasser von e nach d, so ist eine Verminderung des Drucks nicht möglich, da die Wassersäule stets constant erhalten wird.

Als z. B. mit Hülfe dieses Apparats der Siedepunkt des Aethylidenchlorürs bestimmt werden sollte, zeigte das Barometer einen Druck von 718 MM. an, unter dem das Aethylidenchlorür bei $55,5^{\circ}$ siedet. Die Höhe der Wassersäule, durch welche ein Druck von 42 MM. d. i. $760 - 718$ MM. hervorgebracht wurde, welche also den Quecksilberdruck von 718 MM. auf 760 MM. ergänzt, betrug $42 \cdot 13,596 = 571$ MM.

Unter Anwendung dieses combinirten Druckes zeigte das Aethylidenchlorür einen Siedepunkt von $57,1^{\circ}$.

*) D. h. daß die Höhe der Wassersäule $h = 13,596 (760 - B)$ ist, wo B den abgelesenen Barometerstand bezeichnet.



Der Siedepunkt wurde mit einem in Zehntel getheilten Normalthermometer von Dr. Geißler in Bonn bestimmt; da sich jedoch der Quecksilberfaden desselben zum größten Theil d. h. $35,5^{\circ}$ außerhalb des Dampfes der siedenden Flüssigkeit befand, so war eine Correction nöthig. Dieselbe wurde in folgender Weise ausgeführt.

In demselben Destillationsapparat, welcher zur Bestimmung des Siedepunkts von Aethyldenchlorür gedient hatte, wurde zuerst bei einem Barometerstand von 707 MM. Wasser destillirt. Das Thermometer hatte einen Stand von $97,1^{\circ}$. Nach Regnault's Angaben liegt der Siedepunkt des Wassers unter 707 MM. Druck bei $98,0^{\circ}$; das Thermometer zeigte also um $0,9^{\circ}$ zu niedrig; der Quecksilberfaden, der sich außerhalb des Wasserdampfes befand, hatte eine Länge von 75° .

Als nun mit Hülfe des oben beschriebenen Apparats der Siedepunkt des Wassers bei 760 MM. Druck bestimmt wurde, war die abgelesene Temperatur $99,1^{\circ}$. Da nach obiger Bestimmung die Correction für den nicht im Dampf befindlichen Quecksilberfaden zu $0,9^{\circ}$ gefunden wurde, so ergibt sich die Temperatur des siedenden Wassers mit Hülfe des Apparates bei 760 MM. bestimmt, genau zu $100,0^{\circ}$.

Hiernach wurde nun die Correction für die beim Aethyldenchlorür abgelesene Temperatur nach folgender Näherungsgleichung berechnet:

$$75 : 33,5 = 0,9 : x, \text{ daraus } x = 0,4^{\circ}.$$

Es ergibt sich somit als corrigirter Siedepunkt des Aethyldenchlorürs unter 760 MM. Druck $57,1 + 0,4 = 57,5^{\circ}$, der mit den von Geuther*) und von Würtz**) gefundenen gut übereinstimmt.

Erlenmeyer's Laboratorium zu München.

*) Diese Annalen **105**, 323.

) Dasselbst **108, 124.



Ueber die Darstellung des Trimethylcarbinols nach Linnemann's Methode;

von *A. Butlerow.*

Bei Einwirkung von Isobutyljodür und concentrirter Essigsäure auf Silberoxyd wird das Isobutyl, wie Linnemann gefunden hat, in tertiäres Butyl umgewandelt. Die Reaction, durch welche sich diese merkwürdige isomere Umwandlung vollzieht, wird von Linnemann *) als vortheilhafte Methode zur Darstellung von Trimethylcarbinol empfohlen. Die von ihm gegebene Vorschrift scheint jedoch nicht alle Angaben zu enthalten, welche nöthig sind. Linnemann wendet 50 Grm. salpetersaures Silber auf 30 Grm. Jodür an; diefs ist fast das Doppelte der berechneten Menge Silbersalz, er giebt jedoch nicht an, ob er einen solchen Ueberschufs von Silberoxyd für nothwendig hält. Er schreibt ferner vor, die ganze Menge des Isobutyljodürs vor dem Erhitzen auf einmal zuzusetzen, während doch offenbar viel leichter ein gleichmäfsiger Verlauf der Reaction zu erzielen ist, wenn man das Jodür unter stetem Erwärmen nach und nach zufliefsen läfst, in dem Mafs als es zersetzt wird. Man könnte denken, der Ueberschufs von Silberoxyd und diese Art die Operation auszuführen seien für eine gute Ausbeute wesentlich; ich habe mich jedoch überzeugt, dafs das Silberoxyd aus 30 Grm. Niträt, d. h. ein wenig mehr als die berechnete Menge (es berechnen sich 27,8 Grm. salpetersaures Silber) zur Zersetzung von 30 Grm. Jodür vollkommen ausreicht und dafs durch einen Ueberschufs von Silberoxyd die Ausbeute an Trimethylcarbinol nicht vermehrt wird. Eben so verhält es sich mit der Art, wie Linnemann die Operation ausführt. Ob ich die Flüssigkeit allmähig zu-

*) Diese Annalen **162**, 15.



fließen liefs, oder ob ich genau nach den Angaben Linnemann's verfuhr, niemals bildete sich nur Trimethylcarbinol allein, vielmehr wurde immer eine ziemliche Menge von Isobutylalkohol regenerirt, und es bedurfte wiederholter fractionirter Destillationen, um das Trimethylcarbinol der Art zu isoliren, dafs es in einer Kältemischung krystallisirte. Auch über die Menge Wasser, die man bei dem Silberoxyd belassen kann, giebt Linnemann nichts an. Ich habe das Oxyd sowohl zwischen Papier ausgepresst, als auch nach blofsem Decantiren des Wassers zur Anwendung gebracht, die Ausbeute blieb sich gleich. Die Menge von alkoholischem Rohproduct, welche ich bei meinen Versuchen erhielt, war zwar die nämliche, wie sie Linnemann als Ausbeute an Trimethylcarbinol angiebt (etwa 8 Grm. aus 30 Grm. Jodür), aber bei der Destillation dieses Rohproductes mit dem Linnemann'schen Dephlegmator erhielt ich immer nur 4 Grm. oder etwas mehr von dem bei 80 bis 90° siedenden Alkohol neben 2 Grm. eines von 90 bis 100° siedenden Gemisches, während der Rest einen höheren Siedepunkt zeigte und nichts anderes als Isobutylalkohol war. Ich habe auch einige Operationen mit gröfseren Mengen Jodür ausgeführt, 300 bis 400 Grm. auf einmal, das Mengenverhältnifs der gebildeten Alkohole war jedoch immer das gleiche.

Ich denke nicht daran, die Angaben Linnemann's zweifelhaft machen zu wollen, halte es aber für angezeigt, die Ergebnisse meiner Versuche zu veröffentlichen, in der Hoffnung, dafs Linnemann ausführlich die Bedingungen und Handgriffe beschreiben wolle, durch welche eine vollständige isomere Umwandlung erzielt und ebensoviel reines Trimethylcarbinol erhalten wird, als meine Versuche an Trimethylcarbinol und Isobutylalkohol zusammen ergaben.

