sowohl ihrem Wesen nach, als auch in den äusseren Erscheinungen. Auch hierbei entstehen Aether und freie Säure neben einander.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in Gestalt orangegelber, lebhaft glänzender Nadeln von beträchtlicher Länge. Sie löst sich in Alkali mit gelber Farbe und wird durch Säuren in gelben Flocken wieder abgeschieden. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 188—190° C.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_3$		Gefunden
C	60.00 pCt.	60.39 pCt.
H	5.45 -	5.72 -

Para-Azotoluolacetessigäther $C_{11}H_{11}N_2O_3 \cdot C_2H_5$.

Wird erhalten aus dem mehrerwähnten rothen Harze durch Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man den Aether rein; derselbe bildet entweder ein gelbes Pulver von krystallinischer Beschaffenheit oder gut ausgebildete, glasglänzende, honiggelbe Prismen. Der Schmelzpunkt wurde zu 74° C. gefunden; schon unter dieser Temperatur sintert die Substanz etwas zusammen.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2O_3 \cdot C_2H_5$		Gefunden
C	62.90 pCt.	63.08 pCt.
H	6.45 -	6.56 -

Die Verseifung gelingt eben so leicht, wie beim Azobenzolacetessigäther.

Die Salze gleichen denen der Benzolverbindung völlig.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich versuchte, die von den substituirtten Acetessigäthern ableitbaren gemischten Azoverbindungen darzustellen; der Erfolg war gering, da die substituirtten Acetessigäther sich gegenüber dem Diazobenzol wenig reactionsfähig erweisen. Während in der Regel schmierige Produkte erhalten wurden, gelang es mir nur aus dem Methylacetessigäther kleine Mengen einer krystallisirbaren Säure zu gewinnen, welche bei 180° C. unter Zersetzung schmilzt. Ich habe dieselbe nicht näher untersucht.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

367. Otto Hecht: Ueber die Oxydationsprodukte des β -Hexyljodürs, Hexylenbromürs und Monobromhexylens aus Mannit.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Die in Nachfolgendem beschriebenen Versuche wurden in doppelter Absicht ausgeführt. Einerseits sollten weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der Hexylverbindungen gewonnen werden; andererseits war zu prüfen, ob die bei der Oxydation von Alkoholen, Ketonen und ähnlichen Körpern stattfindenden Regelmässig-

keiten sich in der Weise auf die Halogenverbindungen von Kohlenwasserstoffradicalen würden übertragen lassen, dass auch hier der Angriff des Sauerstoffs und die Spaltung der Kohlenstoffkette an demjenigen Kohlenstoffatome (bez. denjenigen Kohlenstoffatomen) eintreten werde, welches bereits mit negativen Radicalen, hier also mit Halogenen in Verbindung steht ¹⁾.

I. β -Hexyljodür.

Oxydation. 10 g Jodür wurden mit einer Oxydationsmischung, welche aus 21 g Kaliumbichromat und 37.5 g Schwefelsäure, in Wasser bis zu 300 ccm gelöst, bestand, am Rückflusskühler 9 Stunden lang gekocht. Beim Beginn des Siedens trat alsbald Ausscheidung von Jod und Entwicklung von Kohlensäure ein. Nach der angegebenen Zeit wurde die Reaction des heftigen Stossens wegen unterbrochen, obwohl das Jodür noch nicht verschwunden war. Das Jod wurde durch Ausschütteln mit Quecksilber entfernt und die filtrirte Flüssigkeit der fractionirten Destillation unter Ersetzung des verdampften Wassers unterworfen. Es wurden 5 Fractionen erhalten, welche mit kohlensaurem Silber Salze von folgendem Silbergehalt gaben:

57.4 58.5 59.9 60.8 63.0 pCt. Ag.

Da buttersaures Silber 55.4, essigsäures 64.7 pCt. Silber verlangt, so geht aus den gefundenen Zahlen hervor, dass die organischen Oxydationsprodukte (abgesehen von der stets auftretenden Kohlensäure) aus Essigsäure und Buttersäure bestanden, welche überdies noch durch ihre bekannten Reactionen nachgewiesen wurden. Indessen blieb die Menge der erhaltenen organischen Säuren weit hinter denjenigen zurück, welche aus 10 g Jodür zu erwarten war, und vermuthete ich desshalb, es möchten dieselben beim Ausschütteln mit Quecksilber theilweise in Form schwer löslicher Quecksilberoxydsalze zurückgehalten worden sein. Es wurde desshalb ein zweiter Oxydationsversuch angestellt, welcher sich vom ersten dadurch unterschied, dass das Ausschütteln mit Quecksilber unterblieb. Statt dessen wurde die erkaltete Flüssigkeit durch ein nasses Filter filtrirt, auf welchen neben etwas Jod eine nicht unbeträchtliche Menge brauner Schmiere zurückblieb, welche ganz das Aussehen und Verhalten von durch Einwirkung freien Jodes zersetzten Hexyljodür zeigte. Die filtrirte Flüssigkeit wurde, wie oben angegeben, destillirt und die einzelnen Fractionen mit kohlensaurem Silber neutralisirt, wobei das mit übergegangene Jod selbstverständlich als Jodsilber entfernt. Das 1. Silbersalz enthielt 56.7, das letzte 62.8 pCt. Ag. Das Resultat war

¹⁾ Von Halogenverbindungen der Fettreihe sind, so viel mir bekannt, bis jetzt nur Aethyljodür, Amyljodür und Isopropyljodür durch Chapman und Thorp (Ann. 142, 174) auf ihre Oxydationsprodukte untersucht worden.

also das nämliche, wie beim ersten Versuch; auch die Menge der erhaltenen Säuren war nicht grösser, da eben nur ein Theil des Jodürs nach der Gleichung

oxydirt, der grössere Theil durch das ausgeschiedene Jod anderweitig zersetzt worden war.

Die erhaltenen Resultate stehen mit der für das β -Hexyljodür ziemlich allgemein angenommenen Formel

völlig in Einklang. Indessen hat Lieben vor einigen Jahren (Liebig's Ann. 178, 40, Anmerk.) mit Recht darauf aufmerksam gemacht, dass diese Formel noch keineswegs streng bewiesen sei, sondern das Jodür möglicherweise auch nach der Formel

constituirt sein könne, wenn man von der Voraussetzung ausgehe, dass bei der Ueberführung desselben in β -Hexylalkohol mittelst Silberoxyd eine Abspaltung von HJ und Anlagerung von HO---H stattfindet. Da derselbe Einwand auch den Resultaten des Oxydationsversuches gegenüber besteht, so untersuchte ich, ob beim Kochen von Hexyljodür mit verdünnter Schwefelsäure eine Abspaltung von Jodwasserstoff eintrete.

Verhalten des β -Hexyljodürs beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. 10 g Jodür wurden mit 37.5 g Schwefelsäure, die mit Wasser auf 300 ccm verdünnt war, am Rückflusskühler 10 Stunden lang gekocht. Die Schwefelsäure färbte sich dabei gelblich und das zurückgebliebene Jodür nahm die grünbraune Farbe an, welche ihm freies Jod stets ertheilt; es wog nur noch 6.5 g. Die wässrige Flüssigkeit zeigte die Reactionen von Jodwasserstoffsäure und freiem Jod, und die quantitative Bestimmung ergab einen Gehalt von 1.0738 g gelöstem Jod, entsprechend 1.8 g zersetztem Jodür. Das zurückgebliebene Jodür wurde nach dem Waschen und Trocknen destillirt; es siedete unter fortwährender Zersetzung von 173° bis über 200° , während der Siedepunkt des reinen Jodürs bei 167° liegt. Es verhielt sich demnach ganz so, wie Hexyljodür, welches noch Jod aufgenommen hat,

Dieser Versuch zeigt, dass beim Kochen des Jodürs mit verdünnter Schwefelsäure von der bei der Oxydation angewandten Concentration in der That eine Abspaltung von Jodwasserstoff stattfindet, dass die erhaltenen Säuren also möglicher Weise nicht durch directe Oxydation des Jodürs, sondern durch Oxydation des daraus gebildeten Hexylens entstanden sein können. Die definitive Feststellung der Constitutionsformel des β -Hexyljodürs muss sonach späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben und habe ich zu diesem Zwecke die

aus dem Jodür mittelst Cyankalium u. s. w. entstehende Heptylsäure dargestellt, deren Oxydationsprodukte, wie ich hoffe, die Frage entscheiden werden.

II. Hexylenbromür.

Oxydation. Die Constitution des Hexylenbromürs ist durch meine früheren Untersuchungen schon aufgeklärt (s. S. 1154 d. Berichte) und wurde die Oxydation dieses Bromürs hauptsächlich zu dem Zweck unternommen, die Eingangs aufgestellte Oxydationsregel an einer Verbindung von bekannter Constitution zu prüfen.

Das auf 10 g Bromür verwendete Oxydationsgemisch enthielt 24 g Kaliumbichromat und 43.4 g Schwefelsäure (1.83 spec. Gew.) in Wasser bis zu 200 ccm. gelöst. Nach 26stündigem Kochen, während dessen Kohlensäureentwicklung beobachtet wurde, hatte sich die Flüssigkeit gelblichgrün gefärbt. Beim Filtriren durch ein nasses Filter blieben 7.15 g scheinbar unverändertes Bromür zurück. Nach der üblichen Reinigung wurden darin 71.8 pCt. Brom gefunden, während $C_6H_{12}Br_2$ 65.6 pCt. und $C_6H_{11}Br_3$ 74.3 pCt. verlangt. Der unoxydirte Rückstand war demnach grösstentheils in Monobromhexylendibromür übergegangen, woraus sich auch erklärt, dass während der Oxydation nur Spuren von freiem Brom wahrgenommen werden konnten. Die gebildeten Säuren wurden auf mehrfach erwähnte Weise abdestillirt und in Silbersalze von folgendem Silbergehalt übergeführt:

I.	II.	III.	IV.	V.
57.8	60.1	60.4	62.2	63.8

Es waren also Buttersäure und Essigsäure entstanden, und die Oxydation hatte den erwarteten Verlauf genommen, indem die beiden mit Br verbundenen Kohlenstoffatome zu Carboxyl oxydirt wurden.

Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure. Es war nun noch zu prüfen, ob die Oxydation des Bromürs eine Zersetzung desselben unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure vorausgegangen sein könne. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Hexylenbromür mit 43.5 g Schwefelsäure, welche mit Wasser auf 200 ccm verdünnt war, 26 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit war der grösste Theil des Bromürs gelöst und der Rest in eine braune, theerige, zur Untersuchung ungeeignete Schmiere verwandelt. Die filtrirte Schwefelsäure zeigte starke Reaction auf Bromwasserstoff; derselbe wurde in einem Theil quantitativ bestimmt. Es ergaben sich — auf die Gesammtmenge berechnet — 4.6126 g H Br, welche die Zersetzung von 6.95 g Hexylenbromür unter vollständiger Ausscheidung des Broms voraussetzen. Der zur Brombestimmung nicht verwendete Antheil der Schwefelsäure wurde mit Potasche übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug destillirt.

Nachdem der Aether übergegangen, stieg das Thermometer fast plötzlich auf 200° , und es destillirte nun zwischen 200 — 220° eine geringe Menge einer farblosen, öligen, bromfreien Flüssigkeit über, welche in jeder Beziehung mit Hexylenglycol übereinstimmte. Dasselbe ist offenbar nach der Gleichung entstanden:

Ob diese interessante Bildungsweise des Hexylenglycols sich zur Darstellung dieses und anderer Glycole eigne, darüber hoffe ich der Gesellschaft in Bälde Mittheilung machen zu können. Soviel kann ich jetzt bereits angeben, dass die Umwandlung des Bromürs in Glycol selbst beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) und, wie es scheint, sogar mit Wasser allein vor sich geht. Wenigstens erhält man bei der Destillation von vollkommen neutralem Hexylenbromür im Wasserdampfstrom stets ein stark saures Destillat.

Nach dem Resultate des vorstehenden Versuches ist die Vermuthung gerechtfertigt, dass bei der Oxydation des Hexylenbromürs mit Chromsäuremischung Glycolbildung der Oxydation vorausging. In Bezug auf die Schlüsse, welche aus der Natur der Oxydationsprodukte auf die Constitution des Bromürs zu ziehen wären, ist dies indessen gänzlich irrelevant. Auffallend könnte dabei erscheinen, dass während verdünnte Schwefelsäure für sich allein eine sehr vollständige Zersetzung des Bromürs bewirkte, dieselbe Menge Säure mit Kaliumbichromat zusammen unter übrigens gleichen Bedingungen nur einen geringen Theil des Bromürs zersetzte. Dies erklärt sich jedoch dadurch, dass in der Oxydationsmischung sämmtliches freiwerdende Brom sofort substituierend wirkte, so dass die Oxydation von $\frac{1}{3}$ des des Hexenbromürs ausreichen musste, um die übrigen $\frac{2}{3}$ in das schwerer angreifbare Monobromhexylendibromür überzuführen, was mit den oben angegebenen Versuchsergebnissen in befriedigender Weise übereinstimmt.

III. Monobromhexylen.

Oxydation. Nachdem durch frühere Untersuchungen für Hexenbromür und Hexoylen folgende Constitutionsformeln nachgewiesen worden sind:

kann dem zwischen beiden stehenden Monobromür nur eine der beiden nachstehenden Formeln zukommen:

Welche von diesen Formeln die richtige ist, kann durch Oxydation nicht entschieden werden, da beide Verbindungen die nämlichen Oxydationsprodukte, Essigsäure, Buttersäure und Brom geben müssen.

10 g Monobromhexylen wurden mit 31 g Kaliumbichromat und 57.2 g Schwefelsäure, welche Oxydationsmischung mit Wasser auf 250 cc verdünnt war, 26 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei wurde unvermeidliche Kohlensäureentwicklung beobachtet; Bromdämpfe zeigten sich in geringer Menge; die Flüssigkeit färbte sich rein grün. Beim Abfiltriren blieben 3.1 g unoxydirtes Bromür zurück, welches einen Bromgehalt von 64.0 pCt. besass. Da Monobromhexen 49.1, ein zweifach bromsubstituirtes Hexylen aber 66.1 pCt. Brom verlangt, so geht daraus hervor, dass der Rückstand annähernd nach der Formel $C_6H_{10}Br_2$ zusammengesetzt war. Die abdestillirten Säuren lieferten Silbersalze von folgendem Metallgehalt:

I	II	III	IV	V
56.4	57.0	57.5	61.1	63.5

Wie vorauszusehen, waren Buttersäure und Essigsäure entstanden.

Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure. Ans ähnlichen Gründen wie bei den zwei vorher untersuchten Halogenverbindungen wurde auch hier das Verhalten beim Kochen mit der gleichen Menge verdünnter Schwefelsäure, welche bei der Oxydation verwendet worden war, untersucht. Die 10 g Monobromhexylen verminderten bei 6stündigem Kochen ihr Volum nur wenig und färbten sich unbedeutend gelblich. Beim Abfiltriren blieben 7.7 g Bromür mit einem Bromgehalt von 48.3 pCt. zurück. Da die Formel $C_6H_{11}Br$ 49.1 pCt. Br verlangt, so lässt der etwas niedriger gefundene Bromgehalt die Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Körpers, vielleicht des dem Bromür entsprechenden Ketones vermuthen. Der Siedepunkt des rückständigen Bromürs war freilich durch die geringe Beimengung nicht verändert worden; es destillirte zwischen 138—141°. In der Schwefelsäure wurden nur 0.3767 g HBr, welche 0.758 g zersetztem Bromür entsprechen, aufgefunden. Die Schwefelsäure hatte mithin eine nur unbedeutende Zersetzung bewirkt, welche weit hinter der durch das Oxydationsgemisch hervorgebrachten zurückblieb. Die Oxydation scheint also in diesem Fall eine directe gewesen zu sein, nach der Gleichung

Die Resultate vorstehenden Versuche dürften geeignet sein, die im Eingang aufgestellte Vermuthung über den Verlauf der Oxydation bei Halogenverbindungen von Kohlenwasserstoffradicalen (Chromsäure als Oxydationsmittel vorausgesetzt) zu bestätigen, wonach unter Ausscheidung des Halogens diejenigen Kohlenstoffatome in COOH übergeführt werden, welche vorher an jenes gebunden waren, und der Zerfall der Kohlenstoffkette sich im übrigen nach der Popoff'schen Oxydationsregel richtet,

so dass bei vorsichtiger Anwendung die Oxydation zur Constitutionsbestimmung der Halogenüre geeignet erscheint. Um die Resultate nicht zu trüben, möchte es übrigens zweckmässig sein, die Oxydation stets nur so weit zu führen, dass die freiwerdenden Halogene (besonders Br und Cl) noch vollständig von dem unoxydirten Rückstand aufgenommen werden können. Derselbe Zweck könnte vielleicht noch sicherer dadurch erreicht werden, dass man der Oxydationsmischung soviel schwefelsaures oder chromsaures Silber zufügte, als nöthig ist, um die freiwerdenden Halogene vollständig zu binden.

Würzburg, den 6. Juli 1878.

368. K. Zulkowsky: Nachtrag bezüglich des Corallins und seiner Bestandtheile.

(Eingegangen am 9. Juli.)

In einer von P. Gukassianz verfassten und im 10. Hefte dieser Berichte S. 1179 erschienenen Abhandlung: „Ueber die Bildung des rohen Corallins“, wird in dem Schlusssatz auf meine Arbeiten über denselben Gegenstand hingewiesen, von deren Veröffentlichung sich der Verfasser „wichtige Aufschlüsse“ verspricht. Da nun seit der Zeit, als ich in diesen Berichten den Abschluss meiner Untersuchungen angezeigt ¹⁾, und ihre baldige Publicirung in Aussicht stellte, mehr als 4 Monate verflossen sind und letztere noch immer auf sich warten lässt, so sehe ich mich zu meiner Rechtfertigung genöthigt, folgende Mittheilung zu machen:

Die bewusste Abhandlung unter dem Titel: „Ueber die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilin-Gruppe“ wurde schon am 14. März l. J. der kaiserlichen Akademie in Wien überreicht, von derselben zum Abdruck in ihre Sitzungsberichte bestimmt, ist jedoch bis zur Stunde meines Wissens noch nicht im Druck erschienen.

Ich habe indessen gegründete Hoffnung, dass diese ungewöhnliche Verzögerung in wenigen Tagen ihren Abschluss finden dürfte ²⁾.

Meine Arbeiten über das Corallin, deren Ergebnisse ich in obiger Abhandlung niedergelegt und die ich noch immer fortsetze, stehen aber mit Gukassianz' Resultaten nicht in Uebereinstimmung, deshalb erscheint es geboten meine hierüber genommene Erfahrungen in Kürze mitzutheilen.

Obwohl ich die Darstellung des Corallins nach allen Richtungen modificirte, so resultirte doch niemals eine einzige Substanz, sondern ein Gemisch mehrerer, welche zwei verschiedenen Gruppen angehören.

¹⁾ Diese Berichte XI, 391.

²⁾ Die letzte Correctur habe ich vor wenigen Tagen zurückgesandt.