42. C. Stoehr: Ueber cyklische Aether mehrwerthiger Alkohole.

I. Ueber Glycerinäther.

Aether zwei- oder mehrwerthiger Alkohole, an deren Bildung sämtliche Hydroxylgruppen zweier Moleküle eines solchen Alkohols unter Wasserabgabe sich betheiligt haben, sind bis jetzt so gut wie unbekannt mit einziger Ausnahme des Diäthylenoxyds, des noch wenig gekannten Glycoläthers. Die Anhydridbildung findet bei solchen mehrwerthigen Alkoholen gewöhnlich intramolekular statt oder sie ist nur eine partielle, wie bei den Polyglycolen.

Nun wird in der Litteratur seit einigen Decennien schon eine Substanz erwähnt und als Glycerinäther beschrieben, deren Bildung aus Glycerin unter mannigfachen Umständen beobachtet wurde, im Allgemeinen bei der Einwirkung von Wasser entziehenden Mitteln. Die erste Notiz stammt aus dem Jahre 1854. Berthelot und Luca¹⁾ erhielten aus Glycerin und Jodwasserstoff bei 100° ein Jodhydrin, welches beim Behandeln mit wässrigem Kali neben Glycerin eine ätherlösliche, ziemlich flüchtige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$ lieferte. Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Allylalkohol aus Glycerin und Oxalsäure beobachtete Tollens²⁾ eine Substanz gleicher Zusammensetzung. Auch von Gegerfeldt³⁾ und Silva⁴⁾ isolirten aus den Rückständen von der Darstellung des Allylalkohols aus Glycerin den nämlichen Körper, und Linnemann und von Zotta⁵⁾ gewannen ihn aus Glycerin durch Destillation mit Chlorcalcium, Tollens und Loë⁶⁾ aus Glycerin durch Destillation mit wenig ($2\frac{0}{10}$) Salmiak.

Dieses Anhydrid $C_6H_{10}O_3$ wird ziemlich übereinstimmend als eine farblose, dickliche, in Wasser lösliche, beim Erhitzen nach Krauseminze riechende Flüssigkeit vom Siedep. 170°—172°

¹⁾ Compt. rend. 39, 748; Ann. chim. phys. [3] 43, 279; Ann. Chem. 92, 311.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 529.

³⁾ Ber. 4, 919.

⁴⁾ Compt. rend. 93, 418; Ber. 14, 2270 R.; Jahresber. 1881, 511.

⁵⁾ Ann. Chem. Suppl. 8, 254; v. Zotta, Ann. Chem. 174, 87.

⁶⁾ Ber. 14, 1947.

beschrieben. Als Glycerinäther wurde die Substanz zuerst von Linnemann aufgefasst, eine Ansicht, welcher auch Silva sich anschliesst, indem er die Constitutionsformel

für die wahrscheinlichste erachtet, während von Gegerfeldt eher den Glycidäther

in ihr vermuthet und Tollens den Aether des Acetols:

Ohne hier weiter die Frage nach der Constitution dieses Glycerinanhydrids erörtern zu wollen, möge nur auf sein Verhalten gegen Wasser, gegen verdünnte Säuren, gegen Brom etc. hingewiesen werden, ein Verhalten, welches nicht zu Gunsten der von Linnemann gemachten Annahme spricht. Von einem Körper, welcher alle Sauerstoffatome in ätherartiger Form gebunden enthält, darf man auch annehmen, dass er ähnlich den Aethern einwerthiger Alkohole ziemlich indifferent, sehr beständig, wenig reactionsfähig sein wird.

Eine Substanz von solchen Eigenschaften und der gleichen Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ habe ich nun aus Glycerin erhalten. Zuerst beobachtete ich ihre Entstehung bei der Darstellung von Pyridinbasen aus Glycerin und Ammoniumphosphat. Sie findet sich in diesem Falle in den höher siedenden Antheilen und scheidet sich aus den oberhalb 190° siedenden Fractionen krystallinisch aus, oft in solcher Menge, dass bei der Destillation das Kühlrohr verstopft wird. Nachdem ihre Eigenschaften ermittelt waren, konnte sie auch aus Glycerin durch Destillation mit Phosphorsäure gewonnen werden. Das auftretende Acrolein ist hierbei freilich eine lästige Beigabe; ihre

sonst schwierige Isolirung gelingt indess leicht mit Hilfe von Quecksilberchlorid.

Der Körper ist ausgezeichnet durch grosse Krystallisationsfähigkeit. Er löst sich ungemein leicht in Wasser; seine wässrige Lösung ist nahezu geschmacklos, völlig geruchlos und reagirt neutral. Auch Alkohol, Chloroform und Benzol lösen die Substanz leicht; schwerer löst sie sich in Schwefelkohlenstoff und in Aether. Das beste Krystallisationsmittel ist Aether. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich farblose, lebhaft glänzende, tafelförmige oder prismatische Krystalle ab. In trockenem Zustande verflüchtigt sich die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen; dabei ist ihr nur ein äusserst schwacher, aromatischer Geruch eigen. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt sie bei 124° — 125° und siedet völlig unzersetzt und constant bei 209° (Faden ganz im Dampf). Das Destillat erstarrt sofort zu einer harten, blendend weissen Krystallmasse.

1. 0,1443 Grm., kryst. aus Aether, gaben 0,2930 Grm. CO_2 und 0,1073 Grm. H_2O .

2. 0,2096 Grm., kryst. aus Aether, gaben 0,4253 Grm. CO_2 und 0,1540 Grm. H_2O .

3. 0,1461 Grm., destillirt, gaben 0,2968 Grm. CO_2 u. 0,1083 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:		
	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$:	1.	2.	3.
C	55,38	55,37	55,33	55,37 %
H	7,69	8,24	8,15	8,21 „.

Zur Ermittlung der Molekulargrösse wurde die Dampfdichte bestimmt nach dem Luftverdrängungsverfahren und zwar liess sich mit Vortheil diejenige Modification von V. Meyer und Demuth¹⁾ anwenden, welche es gestattet, die Dampfdichte auch unterhalb der Siedetemperatur eines Körpers zu bestimmen. Die Substanz kam in Stäbchenform zur Anwendung; als Heizflüssigkeit diente Nitrobenzol.

	Substanzmenge:	Volumen:	Barometer:	Temp.:
1.	0,0479	9 Ccm.	764,5 Mm.	23°
2.	0,0511	9,2 „	763,5 „	25°
3.	0,0520	9,3 „	757 „	$21,5^{\circ}$
4.	0,0584	11 „	757,5 „	$22,5^{\circ}$.

¹⁾ Ber. 23, 311.

Berechnet:

Beobachtet:

130

1.

133

2.

138

3.

138

4.

132

Zur Controlle wurde auch die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode zur Ausführung gebracht.

Lösungsmittel: Benzol; Menge: 19,67 Grm.

	Angewandte Substanz	Proc.-Gehalt der Lösung	Erstarrungspunkt des Benzols	Erstarrungspunkt der Lösung	Beobachtete Depression
1	0,2352	1,19	5,97	5,50	0,47
2	0,5082	2,58	5,97	4,98	0,99
3	1,0147	5,15	5,97	4,03	1,94

Berechnet:

Beobachtet:

130

1.

126

2.

128

3.

130.

Die krystallographische Untersuchung verdanke ich Herrn Dr. A. Fock-Berlin. Nach ihrem Ergebniss muss angenommen werden, dass die Substanz dimorph ist; die tafelförmigen Krystalle gehören dem monoklinen, die prismatischen Krystalle dem triklinen Systeme an.

„1. Tafelförmige Krystalle.

Krystallsystem: monoklin.

 $a : b : c = 0,772 : 1 : ?$
 $\beta = 58^{\circ} 39'.$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $c = \{001\} o P$, $b = \{010\} \infty P \infty$.

Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach einer Fläche von $m = \{110\}$ oder $c = \{001\}$, theils auch wohl kurz prismatisch nach der Vertikalaxe. Das Pinakoid $b = \{010\}$ tritt nur untergeordnet auf.

Beobachtet:

 $m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 66^{\circ} 46'$
 $m : c = (110) : (001) = 64^{\circ} 15'.$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Fläche $c = \{001\}$ treten beide Axen geneigt aus.

2. Prismatische Krystalle.

Krystallsystem: triklin.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $b = \{010\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $n = \{120\} \infty P 2$ und $c = \{001\} o P$.

Die farblosen Krystalle sind langprismatisch nach der Vertikalaxe und von recht unvollkommener Ausbildung, so dass die Messungsergebnisse

82 Stoehr: Ueber cyklische Aether mehrwerth. Alkohole.

mit einem Fehler bis zu 1° behaftet sein können. Die Endflächen waren nicht messbar.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : b = (100) : (0\bar{1}0) = 68^\circ 36'$		—
$a : m = (100) : (110) = 49^\circ 51'$		—
$m : n = (110) : (120) = 27^\circ 16'$		$27^\circ 25'$.

Spaltbarkeit deutlich nach $c = \{001\}$.

Durch $c = \{001\}$ tritt eine optische Axe geneigt aus.

Erwiesen ist im Vorstehenden die Zusammensetzung des Körpers nach der empirischen Formel $C_8H_{10}O_3$. Aus seiner Entstehung geht unzweifelhaft hervor, dass er aus 2 Mol. Glycerin gebildet wird unter Austritt von 3 Mol. Wasser, also nach der Gleichung:

Es erscheint daher zweifellos, dass er zwei 3gliedrige Kohlenstoffketten enthält, für deren Zusammenhalt der Sauerstoff die vermittelnde Rolle spielt. Diese kann aber eine sehr verschiedene sein, so vielgestaltig als die Möglichkeit eines dreimaligen Wasseraustritts aus zwei Molekülen Glycerin. Die Aufklärung der Constitution dieses Anhydrids wird also im Wesentlichen abhängig sein von der Ermittlung derjenigen Functionen, welche dem Sauerstoff im Moleküle zufallen. Es entsteht die Frage, ob der Körper noch Hydroxylgruppen enthält oder vielleicht Carbonylgruppen, ob sein Sauerstoff alkylenoxydartig oder in ätherartiger Form gebunden ist. Die bis jetzt ermittelten Thatsachen sprechen für das letztere, für ätherartig gebundenen Sauerstoff. Alle Versuche zum Nachweis einer OH-Gruppe oder einer CO-Gruppe ergaben negative Resultate. Gegen alkylenoxydartig gebundenen Sauerstoff spricht die grosse Beständigkeit des Körpers, der mit Wasser bis 200° , mit verdünnter Salzsäure bis 150° , mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, ohne merkliche Zersetzung zu erleiden. Die gleiche Indifferenz zeigt er gegen Oxydationsmittel, sowie gegen Brom. Uebergiesst man ihn in feingepulvertem Zustande mit wasserfreiem Brom und erwärmt, so geht er ohne jegliche Bromwasserstoffentwicklung in Lösung; beim Abkühlen erstarrt dieselbe zu einer roth gefärbten Krystallmasse. Behandelt man diese mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte, so hinterbleiben

rothe Krystalle eines Additionsproduktes, welche an der Luft zerfliessen, im Exsiccator Brom abgeben, allmählich hellere Farbe annehmen und endlich die ursprüngliche Substanz in farblosem Zustande hinterlassen; schliesslich verflüchtigt sich auch diese nach und nach. Am schönsten erhält man das Bromadditionsprodukt, wenn man gleich die Substanz in Schwefelkohlenstoff löst und zu dieser Lösung Brom gibt; das Bromprodukt scheidet sich nun in schönen Krystallen aus, etwa von der Farbe der Chromsäure. Auch mit Quecksilberchlorid bildet sich ein Additionsprodukt nach Art der Aether. Diese

Quecksilberverbindung, $C_6H_{10}O_3 \cdot HgCl_2$, scheidet sich beim Zusammenbringen der Komponenten in wässriger Lösung sofort als farblose Krystallmasse ab. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, geht beim Erhitzen unverändert in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen aus dieser ihrer wässrigen Lösung in lebhaft glänzenden, dünnen Blättchen ab. Auch Alkohol löst die Verbindung beim Erwärmen auf und scheidet sie beim Erkalten in glänzenden, farblosen, blättrigen Krystallen wieder aus. Schmelzp. 223° .

0,2418 Grm. gaben 0,1592 Grm. CO_2 und 0,0682 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_6H_{10}O_3 \cdot HgCl_2$:	Gefunden:
C	17,96	17,94 %
H	2,49	3,10 „

Die Untersuchung dieser interessanten Substanz ist zwar noch nicht abgeschlossen. Ihr ganzes chemisches wie physikalisches Verhalten, soweit es bis jetzt ermittelt ist, scheint mir jedoch die Annahme zu rechtfertigen, dass wir es hier mit dem — oder richtiger gesagt — mit einem wirklichen Glycerinäther zu thun haben. Die Anhydridbildung zwischen zwei Molekülen des dreiwertigen Alkohols Glycerin kann ja in verschiedenem Sinne verlaufen; sie kann zu einem Aether führen von der Formel

sie ist aber auch anders denkbar. In Betracht ziehen möchte ich namentlich noch eine Constitution, wie sie ausgedrückt wird durch die Formel

Die Fortsetzung dieser Untersuchung liefert hoffentlich weitere Momente zur Beurtheilung der Constitutionsfrage.

II. Ueber Derivate des cyklischen Glycoläthers.

Dem Glycerinäther entspricht als Aether eines zweiwerthigen Alkohols das Diäthylenoxyd, der cyklische Glycoläther. Hinsichtlich seiner Constitution kann dieses Diäthylenoxyd mit dem Diäthylenimid, dem Piperazin, in Parallele gestellt werden, kann betrachtet werden als Piperazin, in welchem an Stelle der beiden zweiwerthigen Imidgruppen der gleichwerthige Sauerstoff getreten ist; gewissermassen als Zwischenstufe wäre das Diäthylenoxydimid, das Oxazin (Morpholin), anzusehen:

Während das Diäthylenoxyd auch in der monomolekularen Form besteht als Aethylenoxyd, ist die Existenz des Aethylenimids noch fraglich, gleich der des Aethylensulfids, dessen bimolekulare Verbindung $C_4H_8S_2$ hinsichtlich ihrer Constitution obiger Reihe von Verbindungen als vierte sich angliedern lässt.

Ausser dem Diäthylenoxyd selbst kennt man auch einige Derivate desselben; so wird das Hydrobenzoïnanhydrid¹⁾ als das tetraphenylirte Derivat desselben betrachtet und in dem sog. Bis-Methylbenzoylcarbinol vermuthet E. Fischer²⁾ ein Derivat des zweifach phenylirten Diäthylenoxydes. In weiterem Sinne lassen sich auch altbekannte Verbindungen, wie das

¹⁾ Breuer u. Zincke, Ann. Chem. 198, 158; Auwers, Ber. 24, 1781.

²⁾ Ber. 28, 1161.

Glycolid, das isomere Diglycolsäureanhydrid, das Lactid als Derivate dieses Glycoläthers auffassen. Ferner scheint der aus Glycol und Glyoxal unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff sich bildende Körper¹⁾ $C_6H_{10}O_4$, glänzende, auf dem Wasserbade sublimirende Krystalle vom Schmelzp. 134° — 135° , zum Diäthylenoxid in ähnlicher Beziehung zu stehen, wie das Naphtalin zum Benzol.

Ich habe nun aus Glycerin eine Substanz erhalten, welche gleichfalls als ein Derivat dieses Glycoläthers betrachtet werden muss, eine Substanz, welche hinsichtlich ihrer Bildungsweise wie mancher ihrer Eigenschaften mit dem Glycerinäther nahe Verwandtschaft zeigt. Ich begegnete derselben zuerst als einem Nebenprodukte bei der Darstellung der Pyrazine aus Glycerin durch Destillation mit Ammoniumphosphat und Salmiak. Sie entsteht also in ähnlicher Weise wie der Glycerinäther, welchem sie auch hinsichtlich ihrer empirischen Formel nahe steht; sie hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2Cl_2$, enthält also zwei Chloratome an Stelle eines Sauerstoffatoms im Glycerinäther. Vor letzterem zeichnet sie sich durch Reactionsfähigkeit aus, eine Eigenschaft, welche auf der Beweglichkeit ihrer beiden Chloratome beruht. Dieser chlorhaltige Aether kann auch aus Glycerin durch Destillation im Salzsäurestrom gewonnen werden und ist offenbar identisch mit einem von Fauconnier und Sanson²⁾ vor etwa einem Dezennium flüchtig erwähnten Körper von der Zusammensetzung des Epichlorhydrins. Mit dem polymeren Epichlorhydrin von Paternò und Oliveri,³⁾ einem dickflüssigen Oel von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $(C_3H_5OCl)_4$ hat die vorliegende Substanz nichts gemein.

Sie wurde, wie gesagt, zuerst in den hochsiedenden Fractionen der Pyrazinbasen aus Glycerin aufgefunden und scheidet sich beim Auflösen derselben in Salzsäure krystallinisch ab, da sie in Wasser, namentlich in der Kälte, wenig löslich ist. Auch in kaltem Alkohol löst sie sich schwer, reichlich jedoch beim Erhitzen, so dass Alkohol ein vortreffliches Krystallisationsmittel abgibt. Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig lösen mehr oder minder leicht. Gleich dem Glycerinäther ist auch

¹⁾ L. Donciu, Monatsh. 16, (1895), 1—16.

²⁾ Bull. soc. chim. 48, (1887), 236—238.

³⁾ Ber. 27, 400 R.; Ber. 28, 116 R.

dieser Körper durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; aus allen Lösungsmitteln scheiden sich prachtvolle Krystalle ab, meist lange, glasglänzende Prismen. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wie auch für sich an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur; auf dem Wasserbade sublimirt er mit Leichtigkeit und mit einem eigenthümlichen Geruch, welcher am ehesten vielleicht als terpenartig bezeichnet werden kann. Bei gewöhnlicher Temperatur macht sich ein Geruch kaum bemerkbar. Schmelzp. 112° — 113° , Siedep. 232° — 233° , corrigirter Siedepunkt etwa 7° höher; beim Destilliren findet keine merkliche Zersetzung statt.

1. 0,1500 Grm. gaben 0,2137 Grm. CO_2 und 0,0779 Grm. H_2O .
2. 0,2409 Grm. gaben 0,3427 Grm. CO_2 und 0,1181 Grm. H_2O .
3. 0,2573 Grm. lieferten beim Glühen mit Kalk 0,3983 Grm. AgCl , entsprechend 0,0983 Grm. Cl .
4. 0,2367 Grm. gaben nach Carius 0,3651 Grm. AgCl , entspr. 0,0901 Grm. Cl .

	Berechnet für	Gefunden:			
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$:	1.	2.	3.	4.
C	38,96	38,86	38,79 %	—	—
H	5,41	5,73	5,43 „	—	—
Cl	38,31	—	—	38,20	38,06 %.

Die Versuche zur Ermittlung der Molekulargrösse nach der kryoskopischen Methode ergaben folgende Resultate:

Lösungsmittel: Benzol; Menge: 16,81 Grm.

	Angewandte Substanz	Proc.-Gehalt der Lösung	Erstarrungspunkt des Benzols	Erstarrungspunkt der Lösung	Beobachtete Depression
1	0,3311	1,97	5,97	5,42	0,55
2	0,7186	4,27	5,97	4,80	1,17

Berechnet:	Beobachtet:	
	1.	2.
184,8	175,5	179.

Damit übereinstimmendes Resultat ergab die Dampfdichtebestimmung nach dem Gasverdrängungsverfahren, speciell nach der von V. Meyer und Demuth angegebenen Methode. Die Substanz kam in Stäbchenform zur Verwendung; als Heizflüssigkeit diente Nitrobenzol. Ohne Anwendung von Wasserstoff wurden ca. 35° unter dem Siedepunkt der Substanz folgende Resultate erhalten:

Substanz- menge:	Volumen:	Barometer- stand:	Temp.:
0,0570 Grm.	8,2	760,5 Mm.	21°.
Berechnet:		Beobachtet:	
184,8		171.	

Mit Diphenyl als Heizmittel ergaben sich in Folge theilweiser Zersetzung der Substanz viel niedrigere Werthe; im Verdampfungsgefäß konnten reichliche Mengen von Salzsäure nachgewiesen werden.

Die krystallographische Untersuchung auch dieses Körpers verdanke ich Herrn Dr. A. Fock-Berlin.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0,90666 : 1 : 0,54644.$$

$$\beta = 61^\circ 42'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $c = \{001\} o P$, $m = \{110\} \infty P$
und $o = \{\bar{1}11\} + P$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 10 Mm. lang und $1\frac{1}{2}$ Mm. dick. Von den angegebenen Formen herrschen $m = \{110\}$ und $c = \{001\}$ vor, während $a = \{100\}$ und $o = \{\bar{1}11\}$ nur an einzelnen Individuen in untergeordneter Ausdehnung auftreten.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 77^\circ 12'$	—	—
$a : c = (100) : (001) = 61^\circ 42'$	—	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001) = 45^\circ 5'$	—	—
$m : c = (110) : (001) = 68^\circ 16'$	68° 15'	
$m : o = (110) : (\bar{1}11) = 78^\circ 50'$	78° 36 $\frac{1}{2}$ '	
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}11) =$	56° 48'	

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Durch jede der Prismenflächen tritt eine optische Axe aus und zwar scheinbar um ca. 12° geneigt gegen die zugehörige Normale.

Die empirische Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ drückt also unzweifelhaft die Zusammensetzung der Substanz aus; sie ist ein Di-epichlorhydrin, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OCl})_2$. Ihre Bildung vermag folgende Gleichung zu veranschaulichen:

Für ihre Constitution ist damit freilich nicht viel gewonnen. Da sie aus Glycerin entsteht, enthält sie offenbar zwei dreigliedrige Kohlenstoffketten, für deren Vereinigung zu einem Molekül mit sechs Kohlenstoffatomen nur der Sauerstoff das bindende Glied abgeben kann. Dieser Sauerstoff ist nun sehr fest gebunden, während sich das Chlor leicht zum Austausch

gegen andere Atome oder Atomgruppen befähigt zeigt. So erhält man beim Erhitzen mit Jodkalium in wässriger, weit besser in alkoholischer Lösung die

Jodverbindung, $C_6H_{10}O_2J_2$.

Die Umsetzung vollzieht sich bei 150° ziemlich glatt, namentlich in alkoholischer Lösung. Das Jodid zeigt ähnliche physikalische Eigenschaften wie das Chlorid. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, desgleichen löst es sich in absolutem Alkohol auch beim Erhitzen nur sehr schwer, schwerer als die Chlorverbindung. Benzol und namentlich Chloroform lösen ziemlich leicht. Aus Alkohol erhält man die Verbindung in farblosen, spröden Nadeln von mehreren Centimeter Länge, aus Chloroform in farblosen, glänzenden Blättern, oft in regelmässig sechseitig begrenzten Tafeln, welche glatt und ohne Zersetzung bei 160° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt. Destillirt kann diese Jodverbindung jedoch nicht werden; es findet oberhalb 200° starke Zersetzung statt unter Abscheidung von Jod. Gleich der Chlorverbindung ist sie flüchtig, sublimirt auf dem Wasserbade, wenn auch nicht so leicht als jene.

0,1723 Grm. gaben nach Carius 0,2194 Grm. AgJ, entsprechend 0,1186 Grm. J.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2J_2$:	Gefunden:
J	69,02	68,83 %.

Sehr leicht gelingt namentlich auch der Austausch von Chlor gegen die Amidogruppe, die Umsetzung mit Ammoniak zu einer

einer starken zweisäurigen, diprimären Base. Das Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak hat merkwürdigerweise ein wenig günstiges Resultat ergeben, dagegen verläuft die Umsetzung so gut wie quantitativ, wenn man das Chlorprodukt mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak einige Stunden auf 115° — 120° erhitzt. Der Röhreninhalt bildet eine absolut wasserklare Flüssigkeit, die Krystalle des in Wasser schwer löslichen Chlorproduktes sind völlig verschwunden. Man entfernt nun das überschüssige Ammoniak durch direktes Eindunsten auf dem Wasserbade, versetzt dann zweckmässig mit Salzsäure und

verdampft ganz zur Trockne. Das hinterbleibende Chlorhydrat löst sich sehr leicht in wenig Wasser auf. Auf Zusatz von Alkali zu dieser wässerigen Lösung scheidet sich die gebildete Amidoverbindung als farblose, in Wasser leicht, in Kalilauge schwer lösliche Krystallmasse ab. Sie wird durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform aus den kaustischen Laugen isolirt, in dieser Lösung mittelst Stangenkali entwässert, das Lösungsmittel abdestillirt, und der feste, krystallinische Rückstand fractionirt. Die Base siedet bei 255° — 256° (uncorr.), jedoch nicht völlig unzersetzt, wie es den Anschein hat; es tritt der Geruch nach Ammoniak auf, wenn auch nicht gerade so stark, dass die Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck unmöglich wäre. Das Destillat bildet ein völlig farbloses Oel, welches sehr rasch zu einer blendend weissen Krystallmasse erstarrt. Diese Base löst sich sehr leicht, anscheinend unter Hydratbildung und mit stark alkalischer Reaction in Wasser. Die wässrige Lösung hinterlässt sie beim Eindunsten in glänzenden Täfelchen, welche beim weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade trüb werden, also wohl Krystallwasser abgeben. Auch in Alkohol löst sich die Base leicht; beim Verdunsten dieses Lösungsmittels erhält man sie besonders schön, in farblosen, glänzenden Tafeln, welche meist regelmässig 4- oder 6seitig begrenzt sind, auf dem Wasserbade gleichfalls verwitern, demnach wohl Krystallwasser enthalten. Benzol löst sie leicht, die Löslichkeit in Aether ist jedoch sehr gering. Ihre Löslichkeit in Chloroform ist jener in Alkohol etwa gleich; die Base hinterbleibt beim Verdunsten dieses Lösungsmittels in glasglänzenden Tafeln. Die wässrige Lösung der Base ist fast geschmacklos. Die freie Base ist bei gewöhnlicher Temperatur nahezu geruchlos; beim Erhitzen sublimirt sie in glänzenden Blättchen und verbreitet dann einen nicht sehr starken, nicht unangenehmen, aromatischen Geruch, der schwach an jenen der Chlorverbindung erinnert.

Analysirt wurde die frisch destillirte Base.

0,1438 Grm. gaben 0,1246 Grm. H_2O und 0,2585 Grm. CO_2 .

0,1497 Grm. gaben 25 Ccm. N bei 762 Mm. Druck und 21° .

Berechnet für $C_6H_{14}N_2O_2$:		Gefunden:
C	49,31	49,02 %
H	9,58	9,62 „
N	19,18	19,05 „

Diese Amidoverbindung ist ein starkes, zweisäuriges Alkali, zieht an der Luft lebhaft Kohlensäure an und bildet eine Reihe schön krystallisirter Salze.

Das Chlorhydrat, $C_6H_{10}O_2 \begin{matrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{matrix}$, ist in Wasser sehr leicht löslich, jedoch nicht hygroskopisch; in absolutem Alkohol löst es sich dagegen nur sehr wenig. Es bildet farblose Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen ohne namhafte Zersetzung sublimirt werden können.

0,2169 Grm., bei 100° – 110° getrocknet, gaben 0,2789 Grm. AgCl, entsprechend 0,0688 Grm. Cl.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2 \begin{matrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{matrix}$:		Gefunden:
Cl	32,35	31,79 %.

Ganz ähnliche Eigenschaften zeigt das Bromhydrat.

Das Platinsalz, $C_6H_{10}O_2 \begin{matrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{matrix} \left\{ \text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \right.$,

ist in Wasser mässig schwer löslich und scheidet sich aus nicht zu concentrirter Lösung beim Stehen allmählich in glänzenden Krystallen von prismatischem oder rhomboëdrischem Habitus ab.

0,1911 Grm. verloren bei 115° – 120° 0,0107 Grm. und hinterliessen 0,0627 Grm. metall. Platin.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2 \begin{matrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{matrix} \left\{ \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \right.$:		Gefunden:
H ₂ O	6,09	5,59 %
Pt	32,89	32,81 „

Die krystallographische Untersuchung verdanke ich Herrn Dr. A. Fock-Berlin, der mir Folgendes darüber mittheilt:

„Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0,8863 : 1 : 0,456$.

$\beta = 74^\circ 42'$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\} o P$, $m = \{110\} \infty P$ und $o = \{\bar{1}11\} + P$

Die glänzenden Krystalle sind bis zu 2 Mm. gross und zeigen meist nur die Formen $c = \{001\}$ und $m = \{110\}$ und zwar in gleicher Ausdehnung, so dass sie ganz wie Rhomboëder erscheinen. Die Form $o = \{\bar{1}11\}$ wurde nur an zwei Individuen als sehr schmale Abstumpfung der Kanten beobachtet und die Messung der von ihr mit $c = \{001\}$ gebildeten Winkel ist auf etwa $\frac{1}{2}^\circ$ unsicher.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 81^\circ 3'$		—
$m : c = (110) : (001) = 78^\circ 26'$		—
$o : c = (\bar{1}11) : (001) = 40^\circ 36'$		—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	$51^\circ 9'$.

Spaltbarkeit merklich nach $c = \{001\}$ und nach $m = \{110\}$.

Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene $\{010\}$.

Durch $c = \{001\}$ tritt eine optische Axe hart am Rande des Gesichtsfeldes im stumpfen Winkel β aus.“

Bei concentrirteren Lösungen des Platinsalzes wurde auch die Abscheidung lichtgelber, vielfach conglomeratartig verwachsener Täfelchen beobachtet, welche anscheinend einem Salz mit 1 Mol. H_2O angehören.

0,1578 Grm., lufttrocken, hinterliessen 0,0538 Grm. Pt.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2 \begin{Bmatrix} NH_2 \cdot HCl \\ NH_3 \cdot HCl \end{Bmatrix} PtCl_4 + H_2O$:		Gefunden:
Pt	33,76	33,69 %.

Das Quecksilbersalz, $C_6H_{10}O_2 \begin{Bmatrix} NH_2 \cdot HCl \\ NH_2 \cdot HCl \end{Bmatrix} + 4 HgCl_2$,

ist in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen nur wenig löslich, scheidet sich daher aus seiner heissen, wässrigen Lösung beim Abkühlen aus und zwar in farblosen, fein verzweigten Nadeln, welche oft zu kugligen Aggregaten vereinigt sind. Im Capillarrohr erhitzt, bleibt die Substanz bis 250° ziemlich unverändert; von da ab beginnt ein Theil zu sublimiren, während der Rückstand sich allmählich dunkel färbt, bei 270° schon fast schwarz aussieht und bei 287° — 288° unter Aufschäumen sich zersetzt.

0,3138 Grm. lieferten 0,0677 Grm. CO_2 und 0,0395 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_6H_{10}O_2 \begin{Bmatrix} NH_2 \cdot HCl \\ NH_2 \cdot HCl \end{Bmatrix} 4 HgCl_2$:		Gefunden:
C	5,53	5,86 %
H	1,07	1,40 „.

Das Pikrat, $C_6H_{10}O_2 \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{Bmatrix} \cdot 2 [C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist in

kaltem Wasser äusserst schwer löslich. Versetzt man die heisse, wässrige Lösung des Chlorhydrates mit einer gleichfalls heissen Pikrinsäurelösung, so scheidet sich beim Abkühlen das

Pikrat rasch ab in lebhaft glänzenden, äusserst dünnen Blättchen, welche schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Im trocknen Zustande zeigen diese einen eigenthümlichen, ins Grünliche spielenden Metallglanz und können bis 250° ohne Veränderung erhitzt werden. Von da ab tritt Dunkelfärbung ein, und bei 260° — 261° schmilzt die fast schwarz gewordene Substanz unter lebhafter Zersetzung und Gasentwicklung. Die einmal abgeschiedenen Krystalle sind in Wasser, desgleichen in Alkohol fast unlöslich.

Die Dibenzoylverbindung, $C_6H_{10}O_2 \begin{matrix} \text{NH} - \text{CO} \cdot C_6H_5 \\ \text{NH} - \text{CO} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$,

auf die gewöhnliche Weise nach Schotten-Baumann dargestellt, ist in Wasser fast unlöslich, löst sich auch in kaltem Alkohol schwer, leicht jedoch beim Erhitzen. Aus ihrer alkoholischen Lösung scheidet sie sich in farblosen, glänzenden Tafelchen oder Blättchen aus, welche bei 229° ohne Zersetzung schmelzen.

0,1422 Grm., lufttrockne Substanz, gaben 0,3585 Grm. CO_2 und 0,0837 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2(NH.CO.C_6H_5)_2$:	Gefunden:
C	67,79	67,79 %
H	6,21	6,54 „

Durch salpetrige Säure wird diese Diamidoverbindung in eine Dihydroxylverbindung übergeführt, welche vielleicht sich identisch erweist mit dem sog. Pyroglycid (Diglycid), $C_6H_{12}O_4$.

Das ganze Verhalten des Körpers $C_6H_{10}O_2Cl_2$, namentlich beim Erhitzen mit Jodkalium und mit Ammoniak, der leichte Austausch von Chlor gegen Jod, resp. die Amidgruppe in Gegenwart von Wasser und bei Temperaturen von 120° — 150° zeigen einerseits die Beweglichkeit der Chloratome, sprechen andererseits aber auch für die grosse Beständigkeit des übrigen Theils des Moleküls. Gegen Brom verhält sich dieser chlorhaltige Aether ganz wie der Glycerinäther; er bildet ein rothes Additionsprodukt, welches leicht Dissociation erleidet, sein Brom wieder abgibt unter Zurücklassung der unveränderten Substanz. Ebenso wenig als im Glycerinäther konnte eine OH-Gruppe oder eine CO-Gruppe mit den bekannten Mitteln nachgewiesen werden, so dass nur noch die Annahme einer

ätherartigen Bindung für den Sauerstoff übrig bleibt, wie sie eine der folgenden Constitutionsformeln zum Ausdruck bringt:

Die Formel I würde der ersten, die Formel II der zweiten Formel für den Glycerinäther entsprechen. Für die Jod- und die Amidoverbindung würden die Formeln sich folgendermassen gestalten:

Die grössere Wahrscheinlichkeit dürfte den Formeln II beizumessen sein. Nach beiden Formulierungen erscheinen diese Körper als Abkömmlinge des Diäthylenoxydes, des cyclischen Glycoläthers. Wie im Piperazin wird auch hier durch Eintritt irgend welcher Substituenten an Stelle von Wasserstoff jedes Kohlenstoffatom zu einem asymmetrischen. Als Biderivate des Diäthylenoxyds müssten also diese Substanzen je zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, demnach in optische Antipoden spaltbar sein. Bei der Base sind Versuche hierzu bereits in Angriff genommen.

Ferner sollen namentlich weitere Versuche über die Festigkeit des Kohlenstoff-Sauerstoffringes angestellt, sollen andere Substituenten an Stelle der Halogene eingeführt werden. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Chlorides beim Behandeln mit Jodmethyl und Natrium in ätherischer oder benzolischer

Lösung; es wird eine Substanz gebildet von intensivem, lebhaft an Kampher erinnerndem Geruch.

Einstweilen mögen die vorstehend beschriebenen Substanzen als Di-epichlorhydrin, Di-epijodhydrin und Di-epihydrinamid bezeichnet werden. Sollte durch die weitere Untersuchung die angenommene Constitution, was ich nicht im mindesten bezweifle, sich bestätigen, sollte namentlich auch die seither beobachtete Festigkeit des hypothetischen Ringes sich bei andern Umsetzungen verfolgen lassen, so dürfte es vielleicht zweckmässig sein, ähnlich wie für das Diäthylenimid auch für den cyklischen Glycoläther eine besondere Bezeichnung einzuführen behufs leichter Benennung seiner Derivate. Einen diesbezüglichen Vorschlag möchte ich jedoch heute noch unterlassen.

Herrn Dr. P. Brandes, der mich bei diesen Versuchen mit grossem Eifer und Geschick unterstützte, sage ich besten Dank.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXII. Zur Kenntniss der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure;

von

Ad. Claus und W. Günther.¹⁾

Von den verschiedenen Methoden der Reduction eignet sich zur Hydrirung der Chinolin-o-sulfonsäure am besten diejenige mittelst Zinn und Salzsäure, und zwar verfährt man vortheilhafter Weise derart, dass auf einen Gewichtstheil der freien Säure das 3- bis 5fache Gewicht granulirtes Zinn und die zur Lösung der Säure erforderliche Menge concentrirter Salzsäure zur Anwendung gebracht wird. Die erste Einwirkung lässt man bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen und unterstützt die Reaction nachher noch während eines Tages

---

¹⁾ Wilhelm Günther, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1891.