

Bromphenols nur Methyloxybenzoësäure anstatt Methylparaoxybenzoësäure (Anissäure) erhielt. Doch ist auch dies unter obiger Annahme erklärlich, da es wohl möglich ist, dass das eine der beiden gebromten Anisole leichter und schneller von Kohlensäure und Natrium angegriffen wird, als das Andere, oder dass selbst beim Aetherificiren der gebromten Phenole und Rectificiren des Produktes nur das Eine der beiden Bromanisole isolirt und der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium ausgesetzt wurde.

Dieser Versuch einer Erklärung möchte vielleicht für Manchen etwas Unwahrscheinliches haben; allein er wird diesen Schein verlieren, wenn man sich erinnert, dass genau in derselben Weise das eine Zeit lang völlig unverständliche Verhalten des Xylols aus Steinkohlentheer aufgeklärt worden ist. Dieser Kohlenwasserstoff gab bei der Oxydation Derivate des 1,4 Xylols, während er bei der Substitution solche des 1,3 (Iso) Xylols lieferte. Dies Verhalten war völlig unerklärlich, bis Fittig\*) zeigte, dass das Xylol ein Gemisch beider Kohlenwasserstoffe ist und dass durch die Art, wie die Versuche angestellt wurden und die angewandten Reinigungsmethoden nothwendig bei der Oxydation die Derivate des Isoxylols, bei der Substitution dagegen die des Methyltoluols übersehen werden mussten.

Es versteht sich von selbst, dass nur weitere experimentelle Untersuchungen über den Werth der von mir gegebenen Erklärung entscheiden können.

## 217. A. W. Hofmann: Fragmentarische Untersuchungen aus dem Berliner Universitätslaboratorium.

(Mittheilung LX; vorgetragen vom Verfasser.)

Die chemische Gesellschaft hält heute ihre letzte Sitzung vor dem Anfange der Ferien, aber auch vor dem Ausbruche des fluchwürdigen Krieges, welchen uns frevelnder Uebermuth aufgezwungen hat. Angesichts der grossen Opfer, welche die Abwehr des Feindes dem Vaterlande auflegt, wer wollte es leugnen, dass die Erfolge auf dem Gebiete der Wissenschaft, welche sonst unser ungetheiltes Interesse in Anspruch nehmen, bereits einen grossen Theil ihrer Anziehungskraft verloren haben? Das Gefühl, dem wir uns in der heutigen Sitzung nicht verschliessen können, hat sich in allen Kreisen wissenschaftlicher Thätigkeit geltend gemacht; die Reihen der Zuhörer in den Vorlesungen lichten sich mit jedem Tage, die Laboratorien sind verödet. Ein grosser Theil der academischen Jugend steht bereits unter den Waffen oder ist in anderer Weise für die Vertheidigung des Vaterlandes thätig, und selbst diejenigen, welchen bis jetzt

\*) Ann. Ch. Ph. 153, S. 265.

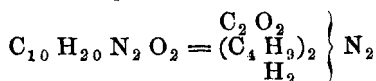
die directe Betheiligung an diesem Dienste versagt ist, haben nicht mehr die Ruhe und Freiheit des Geistes, welche die erspriessliche Pflege der Wissenschaft verlangt.

So sind denn auch in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium die Arbeiten nachgerade zu vollständigem Stillstande gekommen, und eine Reihe kleiner Untersuchungen, welche der Friede mit dem Schlusse des Semesters zur Reife gebracht haben würde, sind in dieser drangvollen Zeit unterbrochen worden. Es sei mir gestattet, der Gesellschaft in wenigen Worten einige Ergebnisse mitzutheilen, welche diese Versuche bereits festgestellt haben, und die Hoffnung auszusprechen, da-s es uns bald vergönnt sein möge, die Ergänzung der hier gebotenen Fragmente zu liefern.

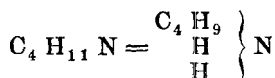
### 1) Ueber einige Derivate des Isobutylalkohols von K. Reimer.

Der zu den Versuchen verwendete Isobutylalkohol war nach dem von den HH. Krämer und Pinner\*) angegebenen Verfahren aus dem sogenannten Vorlauf des Fuselöls dargestellt worden. Besser als mit Kalk liess sich der grösste Theil des in dem Rohmaterial enthaltenen Wassers durch Schütteln mit Kochsalz entfernen. Die im Scheidetrichter abgehobene alkoholische Schicht wurde mit Pottasche getrocknet und alsdann der Butylalkohol durch Fractioniren gewonnen. Der so erhaltene Alkohol siedet bei  $108^{\circ}$ . Das aus derselben mittelst Brom und Phosphor bereitete Brombutyl ( $C_4H_9Br$ ) siedet bei  $87^{\circ} - 88^{\circ}$ ; die Ausbeute beträgt, da sehr viel Butylen und Bromwasserstoffsäure entstehen, nur etwa 50—55 pCt.

Beim Einschliessen von Brombutyl mit alkoholischem Ammoniak und Erhitzen auf  $150^{\circ}$  entstanden gleichzeitig die drei Butylamine, welche sich nur schwer von einander trennen liessen. Annähernd durch Fractioniren gereinigt, gab der niedrigst siedende Antheil beim Zusammengiessen mit Oxaläther sogleich das schön krystallisirende und leicht zu reinigende Dibutyloxamid



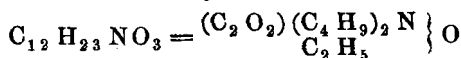
aus dem durch Kochen mit Kaliumhydrat das bei  $62 - 65^{\circ}$  siedende Monobutylamin,



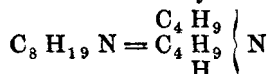
erhalten wurde. Wurtz giebt den Siedepunkt dieses Körpers, den er aus dem Butyleyanat dargestellt hat, etwas höher, nämlich zu  $70^{\circ}$  an.

\*) Krämer und Pinner, diese Berichte II., 402.

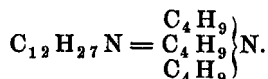
Die zwischen 110 und 130° siedende Fraction der rohen Butylbasen wurde mehrere Tage lang mit Oxaläther digerirt, und auf diese Weise der Dibutyloxaminsäureäthyläther



erhalten, der beim Kochen mit Kaliumhydrat reines Dibutylamin

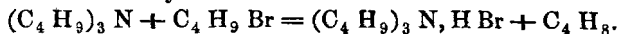


vom Siedepunkte 120—122° lieferte. Die höchst siedende Fraction der rohen Butylbasen wurde schliesslich so lange mit Brombutyl digerirt, bis die durch Natronlauge daraus abgeschiedene Base zwischen 177 und 180° siedete. Dieses Product besteht fast nur aus Tributylamin

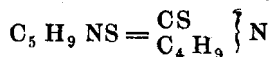


Alle diese Butylamine liefern ausgezeichnet schöne Platinsalze, welche sämmtlich mit sehr gutem Erfolge analysirt wurden.

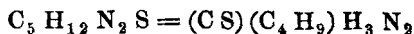
Auffallend ist es, dass alle Versuche, eine Tetrabutylammonium-Verbindung darzustellen, gescheitert sind. Bei der Digestion von Tributylamin mit Brombutyl unter Druck entsteht bromwasserstoffsäures Tributylamin und Butylen



Das aus dem Butylamin dargestellte Butylsenföl\*\*)

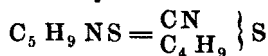


siedet zwischen 161—163° und bildet mit Ammoniak einen schön krystallisirenden geschwefelten Harnstoff



vom Schmelzpunkte 90—91.

Das isomere Rhodanbutyl



welches aus butylsulfosauren Salzen und Rhodankalium dargestellt wurde, siedet bei 174—176°.

Schliesslich hat Hr. Reimer gefunden, dass sich auch bei der Digestion von butylsulfosauren Salzen mit Ammoniak Butylamin bildet.  $2\text{C}_4\text{H}_9\text{K}, \text{SO}_4 + 4\text{H}_3\text{N} = \text{K}_2\text{SO}_4 + (\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4 + 2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ . Die Ausbeute ist aber weit von der theoretischen entfernt und die Reaction für die Darstellung des Butylamins nicht zu empfehlen.

\*\*) Vergl. auch diese Berichte, Jahrg. II., 102.

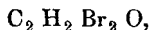
## 2) Ueber Isobutylbenzol und Isobutylanisol.

Von Johannes Riess.

Die Leichtigkeit, mit der man sich jetzt nach den Untersuchungen der HH. Krämer und Pinner den Isobutylalkohol verschaffen kann, hat auch Hrn. Riess veranlasst, sich mit den Abkömmlingen dieses bisher noch verhältnissmässig wenig studirten Alkohols zu beschäftigen. Durch Einführung des Isobutylradicals in das Benzol und Phenol, hat er das Isobutylbenzol  $C_{10}H_{14} = C_6H_5, C_4H_9$  und das Isobutylphenol  $C_{10}H_{14}O = \left. \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_4H_9 \end{smallmatrix} \right\} O$ , sowie eine Reihe von Abkömmlingen dieser Körper dargestellt, über deren Eigenschaften der Verfasser, da seine Versuche nahezu vollendet sind, der Gesellschaft in allernächster Zeit Bericht erstatten wird. Vergl. diese Berichte laufend. Jahrg. S. 779.

## 3) Ueber die Einwirkung des Broms auf den Aldehyd der Aethylreihe. Von Wilh. Haarmann.

Die interessanten Ergebnisse, welche der Einwirkung des Chlors auf das Aldehyd in den Händen der HH. Krämer und Pinner geliefert hat, ist Veranlassung gewesen, das Verhalten dieses Körpers auch gegen das Brom zu studiren. Hr. Haarmann, der sich mit diesen Versuchen beschäftigt, hat gefunden, dass das Brom mit grosser Heftigkeit auf den Aldehyd einwirkt und dass die Producte je nach den Bedingungen, unter denen der Versuch angestellt wird, wechseln. Bei geeignet gemässigter Einwirkung bildet sich eine in langen Nadeln von vollendeter Schönheit krystallisirende Substanz, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether löst. Dieser Körper, welcher einen durchdringenden thränenreizenden Geruch besitzt, hat nach den bis jetzt angestellten Analysen die Zusammensetzung



muss mithin als ein dibromirter Aldehyd, als Zwischenglied zwischen dem Bromacetyl und Bromal aufgefasst werden. Sein aldehydartiger Charakter ist in dem Verhalten des Körpers zum Silbernitrat, welches alsbald zu Metall reducirt wird, unzweideutig ausgesprochen. Die oben aufgestellte Formel für den fraglichen Körper findet ferner in dem Umstande eine Stütze, dass sich unter nur wenig veränderten Umständen durch die Einwirkung des Broms aus dem Aldehyd Dibromessigsäure erzeugt, welche Hr. Haarmann sowohl durch die Analyse der Säure als auch des Silbersalzes identificirt hat.

## 4) Beiträge zur Geschichte der Trichloressigsäure und der Trichlorcrotonsäure. Von E. W. Judson.

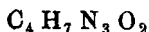
Seit das Chloral ein weit verbreiteter Handelsartikel geworden ist, kann man sich leicht in jeder Menge die Trichloressigsäure verschaffen.

Dieser Umstand hat Hrn. E. W. Judson veranlasst, einige Salze dieser merkwürdigen Säure — Bleisalz und Kupfersalz — einige Aether, unter andern den Aether des Isobutylalkohols, endlich einige substituirte Amide, zumal das phenylirte und toluylirte Trichloracetamid darzustellen und genauer zu untersuchen.

Während diese Versuche im Gange waren, wurde das Crotonchloral und die Trichlorcrotonsäure von den HH. Krämer und Pinner\*) entdeckt, und Hr. Judson hat daher, zunächst von Hrn. Dr. Krämer veranlasst, seine Untersuchungen auch auf die der Trichloressigsäure so nahe stehende Trichlorcrotonsäure ausgedehnt. Die Analyse einer Reihe von Salzen — Kalium, Ammonium, Blei und Silbersalz — und des Aethyläthers der Trichlorcrotonsäure, sowie des aus der Zersetzung der Trichlorcrotonsäure hervorgehenden Trichlorallylens und schliesslich des durch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Crotonchloral gebildeten Tetrachlorcrotonylens haben neue Thatsachen für die Beurtheilung dieser merkwürdigen Reihe von Verbindungen geliefert. Da sich die Arbeit des Hrn. Judson ihrem Abschlusse nähert, so unterlasse ich es, Einzelheiten über die genannten Verbindungen anzuführen (vergl. laufenden Jahrg. dieser Berichte S. 782).

## 5) Ueber die Einwirkung der Cyansäure auf das Acrolein. Von F. Melms.

Bekanntlich bildet sich nach den Versuchen von Liebig und Wöhler bei der Einwirkung von Cyansäure auf das Aldehyd eine eigenthümliche Säure, welcher die Entdecker den Namen Trigensäure gegeben haben. Sie hat die Zusammensetzung



und entsteht durch Vereinigung von 1 Mol. Aldehyd und 3 Mol. Cyansäure unter Ausscheidung von 1 Mol. Kohlensäure. Eine homologe Verbindung ist später von Hrn. Baeyer aus dem Valeraldehyd dargestellt worden.

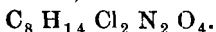
Hr. Melms hat die hier vorliegende Reaction auf andere Reihen angewendet und zunächst die Einwirkung der Cyansäure auf das Acrolein studirt. Das Acrolein absorbirt die Cyansäure mit grosser Energie und es zeigen sich sämmtliche Erscheinungen, welche man bei dem Versuche mit Aethylaldehyd beobachtet. Behandelt man den Rückstand der Operation mit heisser Salzsäure, so krystallisirt nach dem Erkalten die Trigensäure der Allylreihe in farblosen, kammförmig vereinigten Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das Ammoniumsalz der Säure liefert auf Zusatz von Silbernitrat

\*) Krämer und Pinner, diese Berichte, Jahrg. III. S. 383.

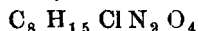
einen weissen amorphen Niederschlag. Eine Analyse der Säure ist bis jetzt nicht ausgeführt worden.

6) Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Blausäure in alkoholischer Lösung. Von C. Bischoff.

Vor dreissig Jahren hat Stenhouse\*) durch längeres Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung so wohl von Quecksilbercyanid als auch von Blausäure und Zusatz von Wasser zu der chlogesättigten Flüssigkeit eine weisse krystallinische Verbindung erhalten, welche unter dem Namen des Stenhouse'schen Körpers bekannt ist. Diese Verbindung, welche bei 120° schmilzt, hat die Zusammensetzung



Bei einer Wiederholung der Versuche von Stenhouse fand Hr. C. Bischoff, dass sich in der That bei Anwendung von Cyanquecksilber stets die eben angeführte Substanz bildet, dass man aber bei Anwendung von alkoholischer Blausäure, in der Mehrzahl von Fällen eine andere Verbindung erhält, welche die Zusammensetzung



besitzt, sich also von dem Stenhouse'schen Körper nur durch den Mehrgehalt eines Wasserstoffatoms und den Mindergehalt eines Chloratoms unterscheidet.

Die Eigenschaften des neuen Körpers sind denen der bekannten Verbindung sehr ähnlich. Er krystallisirt in prachtvollen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die bedeutend weicher sind als die Krystalle des Stenhouse'schen Körpers; der Schmelzpunkt ist 147°, er ist leicht in Aether und Alkohol löslich, ebenso in erwärmter Salpetersäure, aus welcher Lösung er durch Wasser wieder gefällt wird. Salzsäure löst ihn nicht. Schwefelsäure löst ihn unter Erwärmung zu einer gelben Lösung auf. Beim Erhitzen dieser Lösung wird Alkohol und Kohlensäure aus der Verbindung abgespalten unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumsulfat und schwefliger Säure. Natronlauge und Barytwasser zersetzen den Körper ebenfalls in Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak. Mit Salzsäure in Röhren eingeschlossen, giebt er Kohlensäure, Chloräthyl und Salmiak. Sämmtliche Zersetzungen gehen unter theilweiser Verkohlung vor sich. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht eine zähe, gelblichbraune aus der Luft Kohlensäure anziehende Base, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. Der Verfasser behält sich vor, durch weitere Untersuchungen die Constitution dieses Körpers festzustellen

\*) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm., XXX., 93.