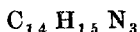


Es bliebe noch ein interessanter Versuch anzustellen. Man müßte das Azoditolyldiamin erzeugen und auf diese Verbindung Anilin einwirken lassen. Verliefe die Reaction in dem aus den oben beschriebenen Versuchen erschließbaren Sinne, so würde sich Rosanilin erzeugen. Allein das Azoditolyldiamin muß erst noch aufgefunden werden. Man kennt allerdings einen gleichfalls von Hrn. Martius*) entdeckten Körper

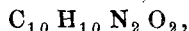


allein diese Verbindung, welche bekanntlich das wahre Analogon des Azodiphenyldiamin und des Azodinaphtyldiamin nicht ist, liefert bei der Behandlung mit Monaminen keine Farbstoffe.

150. P. Griefs: Ueber die Einwirkung des Cyans auf Anthranilsäure.

Läßt man Cyan auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure einwirken, so scheidet sich, wie ich früher gezeigt habe,**) sobald die Lösung annähernd mit Cyangas gesättigt ist, eine große Menge eines gelben Additionsproductes von der Formel $C_7 H_5 (N H_2) O_2, 2 CN$, ab. Unterwirft man die mit der Amidobenzoësäure isomere Anthranilsäure in derselben Weise der Einwirkung des Cyans, so findet eine ganz verschiedene Reaction statt. In diesem Falle bleibt nämlich die Flüssigkeit entweder vollkommen klar oder es werden erst nach einiger Zeit, dann aber auch nur Spuren eines derartigen Additionsproductes gebildet. Ueberläßt man die mit Cyangas gesättigte alkoholische Lösung der Anthranilsäure mehrere Tage sich selbst, so wird diese Säure zum größten Theile in eine neue Verbindung von der empirischen Formel $C_{10} H_{10} N_2 O_2$ übergeführt; zu gleicher Zeit werden aber auch noch zwei andere Verbindungen — eine Säure und ein indifferenten Körper, beide jedoch nur in sehr untergeordneter Menge, gebildet. Merkwürdig ist es, daß keine dieser Verbindungen mit irgend einem der auf gleiche Weise aus Amidobenzoësäure entstehenden Körper im Verhältniß der Isomerie steht; sie gehören sämmtlich ganz anderen Typen an.

In der gegenwärtigen Notiz beabsichtige ich nur das Hauptproduct der in Rede stehenden Reaction, nämlich die Verbindung



etwas genauer zu charakterisiren. Die Darstellung derselben geschieht in folgender Weise: Man läßt die mit Cyangas gesättigte, und nachher ungefähr acht Tage sich selbst überlassene, alkoholische Lösung von Anthranilsäure bei gelinder Temperatur ver-

*) Martius, Monatsberichte der Akademie. 1866. 171.

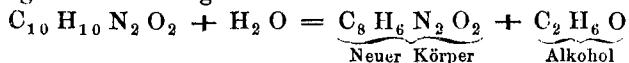
***) Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. III. Bd., S. 533 und IV. Bd., S. 389.

dampfen, wäscht dann den krystallinischen Rückstand einigemal mit einer verdünnten Lösung von kohlenurem Ammoniak (wodurch Spuren der gleichzeitig gebildeten neuen Säure ausgezogen werden) und reinigt ihn weiter durch Umkrystallisiren aus Alkohol, dem man vorher etwas Thierkohle zusetzt. Durch diese letztere Operation wird zu gleicher Zeit auch der oben erwähnte indifferente Körper, welcher in Alkohol nur wenig löslich ist, entfernt. Die auf diese Weise erhaltene neue Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$ krystallisirt in weissen Nadeln, welche selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich sind, von kochenden Alkohol und Aether aber leicht aufgenommen werden. Die Krystalle schmelzen bei 173° und können in kleinen Mengen, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Ihre Bildung kann man in folgender Weise versinnlichen:

$$\underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{Anthranihsäure}} + \underbrace{2CN}_{\text{Cyan}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_{10}H_{10}N_2O_2}_{\text{Neue Verbindung}} + \underbrace{CHN}_{\text{Blausäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

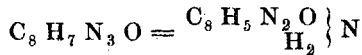
Dieser Gleichung gemäß nimmt also neben Cyan und Anthranilsäure auch Alkohol an der Bildung dieser Verbindung Theil, und wirklich beweisen auch die nachstehenden Versuche, daß dieselbe als eine Aetherart zu betrachten ist.

Einwirkung von Salzsäure auf die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Behandelt man dieselbe mit kalter gewöhnlicher Salzsäure so wird sie, ohne dabei eine weitere Veränderung zu erleiden, gelöst. Erhitzt man aber diese Lösung zum Kochen, so tritt sofortige Zersetzung ein und es scheidet sich ein neuer Körper aus, dessen Bildung nach folgender Gleichung stattfindet:

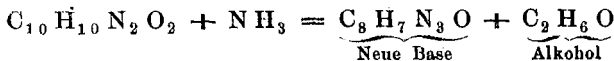


Der so entstehende neue Körper $C_8H_6N_2O_2$ ist in kochendem Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich und krystallisirt in weissen, schmalen, glänzenden Blättchen. Auch von den Lösungen der kaustischen Alkalien wird er aufgenommen, aber schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Sein Schmelzpunkt liegt über $350^{\circ}C$. Versetzt man seine wässrige oder alkoholische Lösung — welche beide keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigen — mit Silberlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag. Durch rauchende Salpetersäure wird dieser Körper in eine in honiggelben Prismen krystallisirende Nitroverbindung von der Zusammensetzung $C_8H_5(NO_2)N_2O_2$ verwandelt. Letztere mit Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure reducirt, liefert eine basische Amidoverbindung, die in schwach gelblich gefärbten, in allen neutralen Flüssigkeiten schwer löslichen Nadeln krystallisirt, deren Zusammensetzung der Formel $C_8H_5(NH_2)N_2O_2$ entspricht. Die Verbindungen dieses Amidokörpers mit Säuren sind in der Regel gut krystallisirt und meistens sehr schwer löslich.

Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Wird dieselbe mit alkoholischem Ammoniak in eine Röhre eingeschlossen und dann mehrere Tage im Wasserbade erwärmt, so verwandelt sie sich allmählich in eine in Wasser fast unlösliche und auch in kochendem Alkohol nur schwer lösliche und daraus in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Base. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel

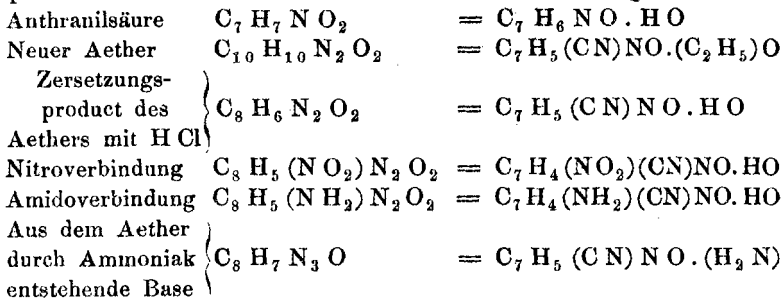


Ihre Bildung findet nach folgender Gleichung statt:

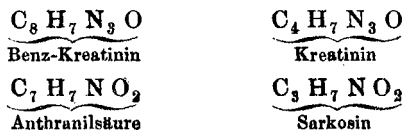


Diese neue Base ist einsäurig. Besonders charakteristisch ist ihr salpetersaures Salz; dasselbe ist nämlich in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Versetzt man eine selbst sehr verdünnte Lösung der Base mit Salpetersäure, so scheidet es sich in weissen, schmalen Blättchen aus. Ihr Platinsalz krystallisirt in dicken gelben Nadeln und hat die Zusammensetzung $2(C_8H_7N_3O), H_2Cl_2, PtCl_4$.

Alle die soeben beschriebenen Körper lassen sich als Substitutionsproducte der Anthranilsäure betrachten und zwar in folgender Weise:



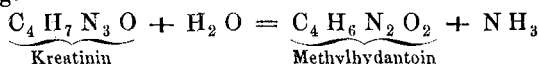
Ich beabsichtige, bei einer späteren Gelegenheit die rationelle Constitution dieser Körper etwas ausführlicher zu besprechen. Hier möchte ich nur noch erwähnen, dass ich geneigt bin, die Base $C_8H_7N_3O$ als das Kreatinin der Benzoësäuregruppe anzusehen. Dasselbe steht nämlich zur Anthranilsäure genau in derselben Beziehung wie das Kreatinin *per excellence* zum Sarkosin:



Wie Neubauer gezeigt hat,*) erleidet das Kreatinin, wenn man

*) Ann. Chem. u. Pharm. 187, S. 289.

es in einer verschlossenen Röhre mit Barytwasser erhitzt, folgende Zersetzung:



Höchst wahrscheinlich wird sich die Base $\text{C}_8 \text{H}_7 \text{N}_3 \text{O}$ in ähnlicher Weise spalten lassen, wobei dann die oben beschriebene Verbindung $\text{C}_8 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_2$ entstehen müßte:



In der That zeigt auch diese letztere Verbindung mit dem Methylhydantoin Neubauer's in chemischer Beziehung eine große Aehnlichkeit.

Am Schlusse dieser Notiz möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß die in obigem aufgeführte Verbindung $\text{C}_8 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_2$ isomer ist mit dem von Baeyer und Knop in ihrer Abhandlung über die Gruppe des Indigoblaues*) beschriebenen Azodioxindol. Auch in den meisten anderen Beziehungen zeigen diese beiden Körper eine große Uebereinstimmung, so daß ich wohl geneigt sein würde, sie für identisch zu erklären, wenn nicht die Schmelzpunkte derselben verschieden wären. Baeyer und Knop geben nämlich an, daß das Azodioxindol bei 300° schmelze, während der Schmelzpunkt meiner Verbindung über 350° liegt. Sollte sich bei einer genauen vergleichenden Untersuchung diese Differenz noch aufklären und sich wirklich herausstellen, daß beide Körper identisch sind, so würde die Verbindung $\text{C}_8 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_2$ als das erste synthetisch dargestellte**) Derivat des Indigos, welches, wie das Indigoblau selbst, acht Atome Kohlenstoff enthält, zu betrachten sein.

151. A. Kekulé: Ein Vorlesungsapparat für Verbrennungserscheinungen.

(Mittheilung VIII aus dem Chem. Institut der Universität Bonn.)

In No. 10 der Berichte theilt unser verehrter Präsident, Herr Prof. Hofmann, eine Anzahl von Vorlesungsversuchen mit, für deren Veröffentlichung ihm alle Lehrer der Chemie zu großem Danke verpflichtet sind. Sie reihen sich in würdiger Weise den von Hofmann früher beschriebenen Versuchen zur Demonstration der Volumgesetze an, die bekanntlich in kürzester Zeit in alle experimentellen Vorlesun-

*) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 140, S. 26.

**) Ich habe nachträglich noch gefunden, daß diese Verbindung auch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und Anthranilsäure entsteht, nach der Gleichung:

