

Ganz verschieden verhielt sich unter diesen Bedingungen das secundäre Nitropropan. Die damit beschickte Röhre enthielt nach dem Erhitzen eine schwarze, theerige, halb verkohlte Masse. Die Flüssigkeit war von einer grossen Menge humusähnlicher Flecken erfüllt. Destillirt gab sie eine kleine Menge eines acetonartigen, sich mit saurem schwefligsauren Natron verbindenden, öligen Körpers, und eingedampft hinterliess sie anstatt der in den übrigen Versuchen erhaltenen schönen Krystallisationen des salzsauren Hydroxylamins eine schwarzbraune Schmiere, welche eine grosse Menge von Salmiak enthielt. Unterhalb 150° (bei 130°) ist wässrige Salzsäure ohne Einwirkung auf den secundären Nitrokörper. Während also die primären Nitrokörper mit wässriger Salzsäure glatt in Fettsäuren und Hydroxylamin zerfallen, ist das secundäre Nitropropan, in völliger Uebereinstimmung mit unsrer Voraussetzung einer derartigen glatten Spaltung nicht fähig, sondern wird unter den gleichen Bedingungen in humusähnliche Massen verwandelt.

Versuche, mit denen wir beschäftigt sind, werden darüber zu entscheiden haben, ob und unter welchen Bedingungen auch die secundären Nitrokörper mit verdünnten Säuren glatte Reaction zeigen.

Zürich, Februar 1875.

64. Peter Griess: Ueber kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe.

(Erste Mittheilung).

(Eingegangen am 20. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich hat Hr. Kolbe ¹⁾ die Ansicht aufgestellt, dass Glycocyamin und Kreatin als einfache Substitutionsprodukte des Harnstoffs zu betrachten seien. Glycocyamin, sagt er, ist Harnstoff, welcher an Stelle eines seiner typischen Wasserstoffatome das Radical der Amidoessigsäure (des Glycocolls), nämlich: $\text{CH}_2(\text{H}_2\text{N})\text{CO}$ enthält; das Kreatin ist Harnstoff, in welchem dieselbe Stelle vom Radical der Methylamidoessigsäure (des Sarkosins), nämlich $\text{CH}_2(\text{CH}_3.\text{HN})\text{CO}$ eingenommen wird, wie folgende Formeln versinnlichen:

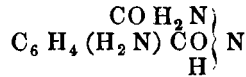


Da die von mir vor einiger Zeit als Benzkreatin beschriebene Base ²⁾, (für welche ich jedoch fortan den passenderen Namen Benz-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. Neue Folge I, 308.

²⁾ Diese Ber. III, 703 u. VII, 574.

glycoeyamin in Anwendung bringen möchte) eine dem Glycoeyamin bez. Kreatin ähnliche Constitution besitzt, so müsste derselben in Uebereinstimmung mit dieser Ansicht die Formel



zukommen, wonach sie also als Harnstoff erscheint, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das Radical Amidobenzoxyl, nämlich $\text{C}_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{N})\text{CO}$ ersetzt ist, und zwar durch Metamidobenzoxyl, indem sich diese Verbindung von der gewöhnlichen (Metamidobenzoësäure) ableitet.

Selbstverständlich konnte diese Frage nur auf dem Wege des Experiments entschieden werden, und ich habe deshalb zu diesem Zwecke die nachstehenden Versuche angestellt, deren Resultate jedoch, wie ich sofort bemerken will, der Anschauung des Hrn. Kolbe nicht günstig sind. Es ist mir nämlich gelungen das Radical der Metamidobenzoësäure für 1 Atom Wasserstoff des Harnstoffs einzuführen, allein die so entstehende Verbindung zeigte sich von dem Benzglycoeyamin durchaus verschieden, und dürfte überhaupt wohl nur mit Unrecht den kreatinartigen Verbindungen zugezählt werden. Ich bezeichne sie als

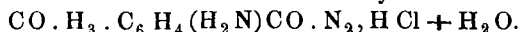
Metamidobenzoxylharnstoff. $\text{CO} \cdot \text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{N})\text{CO} \cdot \text{N}_2$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung hin ich von dem Metanitrobenzoxylharnstoff ausgegangen, welchen ich ganz auf dieselbe Weise erhielt wie Hr. Zinin den Benzoxylharnstoff¹⁾, nämlich durch Einwirkung von Metanitrobenzoxylchlorid auf Harnstoff. Durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser oder Alkohol, mit Anwendung von Thierkohle gereinigt, bildet derselbe sehr schwer lösliche, zarte, rhombische Blättchen von fast ganz weisser Farbe. Wird dieser Metanitrobenzoxylharnstoff mit überschüssigem, wässrigen Schwefelammonium zum Kochen erhitzt, so wird er sofort zu Metamidobenzoxylharnstoff reducirt, welcher letzterer nach dem Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, zugleich mit abgeschiedenem Schwefel, im Rückstand verbleibt, und von diesem mit Leichtigkeit durch Ausziehen mit kochendem Wasser getrennt werden kann. Die kochend heiss filtrirten Auszüge erstarren beim Erkalten zu einem Brei weisser Krystalle, die zur vollständigen Reinigung noch einmal aus kochendem Wasser umzukrystallisiren sind. So erhalten bildet der Amidobenzoxylharnstoff feine, weisse, glänzende, schwach bitter schmeckende Nadeln, welche, ebenso wie in heissem Wasser, auch in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind, von Aether aber fast gar nicht aufgenommen werden. Beim Erhitzen auf beiläufig 200° verwandelte

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. XCII, 403.

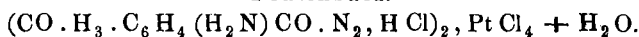
er sich unter Ammoniakentwicklung in eine neutrale, unlösliche Substanz. Den Säuren gegenüber spielt er die Rolle einer einsäurigen Base. Allerdings ist derselbe auch in Kalilauge leicht löslich, jedoch wird er schon durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung wieder abgeschieden. Versetzt man die letztere mit Quecksilberchlorid, so entsteht wie beim gewöhnlichen Harnstoff ein weisser Niederschlag.

Salzsaurer Metamidobenzoxylharnstoff.



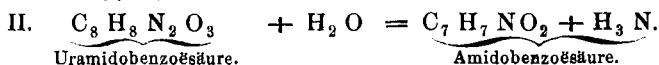
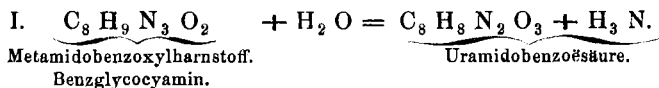
Man erhält diese Verbindung durch Auflösen des Metamidobenzoxylharnstoff in lauwarmer, verdünnter Salzsäure, worauf sie sich beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln fast vollständig abscheidet.

Platinsalz.



Versetzt man die wässrige Lösung der vorigen Verbindung mit Platinchlorid, so erhält man dieses Doppelsalz, je nach dem es langsam oder rasch auskrystallisirt, entweder in vier- und sechsseitigen Blättchen oder in kleinen Nadeln von hellgelber Farbe, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und durch kochendes Wasser Zersetzung erleiden.

Vergleicht man die vorerwähnten Eigenschaften des Metamidobenzoxylharnstoffs mit denen des ihm isomeren Benzglycocyamins, so kann eine gewisse Übereinstimmung nicht verkannt werden, und es bewährt sich diese Aehnlichkeit beider Verbindungen auch noch in ihrem Verhalten gegen Barytwasser. Kocht man nämlich dieselben damit bis zum Verschwinden der Ammoniakentwicklung, so werden sie in ganz gleicher Weise in Amidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak übergeführt. Unterbricht man dagegen das Kochen früher, so lässt sich als intermediäres Zersetzungsprodukt stets auch eine mehr oder weniger grosse Menge Uramidobenzoësäure (Benzhydantoin-säure) in beiden Fällen nachweisen, ein Beweis, dass sich diese Umsetzungen in zwei aufeinander folgenden Phasen vollziehen, wie folgende Formeln versinnlichen:



Dass jedoch trotz diesen Analogien dem Benzglycocyamin keine dem Metamidobenzoxylharnstoff ähnliche Constitution zukommen kann, scheint mir unbedingt aus dem Verhalten des letztern gegen heisse, verdünnte Salzsäure hervorzugehen, wodurch derselbe unter Aufnahme

von Wasser alsbald in Amidobenzoësäure und gewöhnlichen Harnstoff gespalten wird, wogegen das Benzglycoeyamin, wie alle kreatinartigen Verbindungen, auch bei tagelangem, fortgesetzten Kochen, selbst mit concentrirter Salzsäure nicht die geringste Veränderung erleidet.

65. Aug. Laubenheimer: Ueber eine Reaction des Phenanthrenchinons.

(Eingegangen am 22. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Versetzt man 5 CC. einer Lösung von 0,5 Grm. Phenanthrenchinon in 100 CC. Eisessig mit etwa 1 CC. Toluol und tröpfelt unter Abkühlen und Umschütteln 4 CC. concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht eine blaugrün gefärbte Flüssigkeit. Giesst man nach einigen Minuten etwas davon in Wasser und schüttelt die blauviolette, trübe Flüssigkeit mit Aether, so färbt sich dieser intensiv rothviolett. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich und tritt selbst bei Anwendung von nur einem Tropfen der Lösung von 0,5 Gr. Phenanthrenchinon in 100 CC. Eisessig (etwa $\frac{1}{2}$ Milligramm Phenanthrenchinon) noch deutlich ein. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt der Farbstoff als schwarze Masse, die nur in dünnen Schichten das Licht mit indigoblauer Farbe durchlässt. Auch gegen Alkalien ist dieser Körper beständig. Er löst sich in Alkohol, nicht in Wasser. — Verwendet man bei der beschriebenen Reaction Xylol (Siedepunkt $136-140^{\circ}$) statt Toluol, so entsteht ein Körper, der sich in Aether mit intensiv kirschrother Farbe löst. — Wahrscheinlich findet hier eine ähnliche Reaction statt, wie sie Baeyer bei Behandlung eines Gemenges von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aldehyden mit Wasser entziehenden Agentien beobachtete.

Da voraussichtlich bis zum Abschluss dieser Versuche längere Zeit vergehen wird, so habe ich diese Beobachtungen einstweilen mitgetheilt, um mir das Recht zu eingehenderen Untersuchung der aus Phenanthrenchinon und Kohlenwasserstoffen entstehenden Verbindungen zu wahren.

Giessen, Universitätslaboratorium, im Februar 1875.

66. Aug. Laubenheimer und Georg Körner: Ueber Chlornitroanilin.

(Eingegangen am 22. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns mitgetheilt¹⁾, dass beim Erhitzen von Dichlornitrophenol vom Schmelzp. 54.5° mit alkoholi-

¹⁾ Diese Ber. VII, 1601.