

Einwand erheben, dass bei unsern Versuchen die Alkoholradikale möglicherweise einen Platzwechsel erlitten haben können, dass also eine sogenannte Umlagerung eingetreten sein könne. Diesen Einwand absolut zu widerlegen, sind wir natürlich nicht im Stande. Da derselbe jedoch mit gleichem Rechte bei allen zu Structurbestimmungen benutzten Umsetzungen erhoben werden kann, da zudem bei den von uns zur Darstellung der beiden Chloride benutzten Reactionen die höchste Temperatur die des Wasserbades ist, so glauben wir diesem Einwande keine grössere Bedeutung beilegen zu sollen, als die, dass unsere Schlussfolgerung zwar nicht unumstösslich, mindestens aber ebenso sicher ist, wie die übrigen Schlüsse, die man bisher in der Chemie aus Bildung und Umsetzungen von Verbindungen auf deren Constitution zu ziehen gewohnt ist¹⁾.

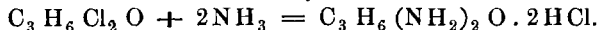
Zürich, den 20. Februar 1875.

71. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

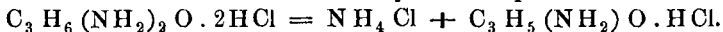
(Eingegangen am 23. Februar.)

XXII. Einwirkung von Anilin auf Dichlorhydrin.

Wie ich früher gezeigt habe (Ann. Chem. u. Pharm. 168, 37 ff.), geht bei der Einwirkung von schwacher, alkoholischer Ammoniaklösung auf Dichlorhydrin die Reaction ganz normal vor sich, indem sich zunächst salzsaures Diamidohydrin bildet nach der Gleichung:



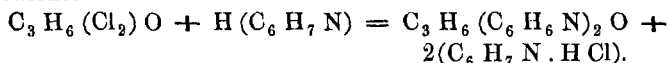
Dieses Salz aber erleidet beim Erwärmen oder beim Zusammenkommen mit Wasser ungemein leicht Zersetzung derart, dass es sich in Chlorammonium und salzsaures Glycidamin spaltet:



Es war mir nur einmal durch sehr vorsichtigen Ausschluss jeder Spur Wasser und fractionirtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether gelungen, reines Diamidohydrinsalz zu isoliren. Bei Wiederholung des Versuches — und ich habe denselben oftmals wiederholt in der Absicht, grössere Mengen zur eingehenderen Untersuchung darzustellen — hatte ich stets wieder mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen. Es ist in der That kaum möglich, jede Spur Feuchtig-

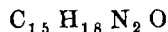
¹⁾ Nachdem eine erste Notiz über obige Untersuchung in der Züricher Correspondenz vom 11. Dezember 1874, in diesen Berichten (VII, S. 1748) veröffentlicht war, hat W. Lossen (diese Ber. VIII, S. 47) mitgetheilt, dass er mit Arbeiten in ähnlicher Richtung beschäftigt sei; den Resultaten derselben sehen wir mit Interesse entgegen. Wir werden selbstverständlich bei der weiteren Ausdehnung unserer Arbeit die von ihm reservirten Punkte vermeiden, behalten uns indessen im Uebrigen die fernere Ausarbeitung des von uns in Angriff genommenen Themas vor.

keit auszuschliessen, da man nach jeder fractionirten Fällung die Lösung aus einem Gefäss in ein anderes überfüllen muss. Dies brachte mich auf den Gedanken, ob es nicht leichter gelingen würde, durch Einwirkung einer organischen Aminbase auf Dichlorhydrin ein beständigeres, substituirtes Diamidohydrinderivat zu erhalten. Nach einer grossen Reihe von Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dörrenberg anstellte, ist es uns gelungen, durch Erhitzen von Anilin mit Dichlorhydrin die zweifach phenylirte Base, wir nennen sie Dianilinhydrin oder Diphenylamidohydrin, als schön krystallisirten Körper zu erhalten. Es ist dazu nöthig, auf 1 Mol. Dichlorhydrin 4 Mol. Anilin anzuwenden, so dass sich neben salzsaurem Anilin die freie Base bildet. Wendet man weniger Anilin an, so dass das salzsaure Salz des Dianilinhydrins entsteht, so erhält man nur schmierige Massen, die in Folge der leichten Zersetzbarkeit des letzteren Salzes gebildet werden. Es genügt das Gemenge von einem Mol. Dichlorhydrin und vier Mol. Anilin im zugeschmolzenen Rohr 16—20 Stunden einer Temperatur von 120—130° C. auszusetzen, um die vollständige Umsetzung nach folgender Gleichung zu bewirken:



Beim Oeffnen der erkalteten Röhre ist kein Druck vorhanden, und die breiartige, von oft grossen Krystallen des Anilinsalzes durchsetzte Masse kocht man nun so lange mit Wasser aus, als dieses noch Anilinreaction zeigt; zuletzt bleibt, auf dem Wasser schwimmend, eine hellbraune, geschmolzene, beim Erkalten zu einem Harz erstarrende Masse zurück, aus der durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol das Dianilinhydrin in Form langer, weisser Nadeln vollkommen rein erhalten wird. Seine Analyse

lieferte: 74.25 pCt. C — 7.6 pCt. H — 11.3 pCt. N — die Formel:



verlangt: 74.38 pCt. C — 7.4 pCt. H — 11.5 pCt. N. —

Von verdünnten Säuren wird das Dianilinhydrin leicht gelöst; sobald man diese Lösung aber erwärmt, erfolgt Zersetzung, die sich dadurch kundgibt, dass die Flüssigkeit Anilinreaction erzeugt; die gleiche Zersetzung scheint schon beim längeren Stehen der Salzlösungen einzutreten, denn auch beim Eindunsten über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum hinterlassen diese Lösungen eine grünliche Masse, die ein Gemenge von salzsaurem Anilin mit einer halbflüssigen, grünen Schmiere ist. Wahrscheinlich erleidet hierbei das Dianilinhydrin eine ganz analoge Zersetzung, wie das Diamidohydrin, indem es in Anilin und Glycidanilin zerfällt; doch schreckten die Eigenschaften des neben Anilin entstehenden schmierigen Produktes von weiterer Untersuchung ab.

Löst man Dianilinhydrin in verdünnter Salzsäure in der Kälte und setzt sofort zu dieser Lösung Platinchlorid, so scheiden sich bald sehr schöne, gelbrothe Krystalle eines Doppelsalzes ab von der Zusammensetzung: $C_{15}H_{18}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Gefunden: 27.31 pCt. C. — 4.09 pCt. H — 30.17 pCt. Pt.

Berechnet: 27.48 pCt. C. — 3.53 pCt. H — 30.22 pCt. Pt.

XXIII. Ueber die Destillationsprodukte des Chlorhydrinimids.

Mit Hrn. Nahmacher hatte ich früher (Ann. Chem. und Pharm. 168, 34) gefunden, dass bei der trocknen Destillation des Chlorhydrinimids, $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$, welches aus der Einwirkung von starker alkoholischer Ammoniaklösung auf Dichlorhydrin resultirt, eine oder mehrere flüchtige Basen erhalten werden, die ihrem Geruch nach lebhaft an Nicotin und Coniin erinnern. Später habe ich über den gleichen Gegenstand in Gemeinschaft mit Hrn. Dörrenberg weitergearbeitet, und die dabei gewonnenen Resultate möchte ich im Folgenden vorläufig kurz zusammenstellen. — Wir haben im Ganzen 459 Grm. Chlorhydrinimid zur Destillation gebracht, und zwar es für das Beste gefunden, ohne Zusatz von Kalkhydrat, jedesmal Mengen von 25—30 Grm. in kleinen Retörtchen, die im Sandbad erhitzt werden, der Zersetzung zu unterwerfen. Während in dem Destillationsgefäss sehr bedeutende Mengen von Kohle zurückbleiben, erhält man ein Destillat, welches neben dem Geruch nach Ammoniak den oben erwähnten Geruch nach Coniin und Nicotin in hohem Grade besitzt und aus zwei Schichten besteht, einer unteren, wässrigen Lösung von Salmiak, kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak, und einer oberen, einem tiefbraunen, dickflüssigen Oele. — Im Allgemeinen ist die Ausbeute an letzterem eine verhältnissmässig sehr geringe. Das Destillat schütteln wir mit Aether, welcher das Oel leicht und vollkommen aufnimmt, aus, lassen die abgehobene, ätherische Lösung längere Zeit über Schwefelsäure stehen, um das Ammoniak möglichst zu entfernen und ziehen dann, nachdem ganz verdünnte Salzsäure zugesetzt ist, den Aether im Wasserbade ab. Anfangs hatten wir versucht, aus dieser salzsauren Lösung durch Eindunsten die salzsauren Salze der Basen direkt zu gewinnen; allein das ist uns trotz vieler Mühe auf keine Weise gelungen, denn sobald man die Lösung auf dem Wasserbade eindampft, tritt starke Bräunung ein und man erhält beim vollständigen Eindunsten schliesslich eine braune, dicksyruöse Masse, aus der sich auf keine Weise etwas Krystallinisches abscheiden lässt. Nach diesen Erfahrungen haben wir uns auf die Darstellung von Platindoppelsalzen beschränkt, indem wir, ohne weiter

zu erhitzen als nöthig ist um den Aether zu vertreiben, die direkt erhaltenen, salzsauren Lösungen mit Platinchlorid fractionirt fällen. In die ersten Fällungen, die von schmutzigbrauner Farbe und flockiger Beschaffenheit sind, scheinen die meisten harzigen Verunreinigungen mit hineingezogen zu werden. Sie ergaben bei den Analysen regelmässig einen Platingehalt von 20—22 pCt. — die folgenden Fractionen sind reiner roth gefärbt und werden immer platinreicher, bis sich endlich Fractionen von constant bleibendem Platingehalt einstellen, die nun auch von schön rein rother Farbe sind. Diese wurden analysirt und ergaben:

1) 30.8 pCt. C — 4.1 pCt. H — 6.3 pCt. N — 29.2 pCt. Pt.

2) 30.7 pCt. C — 3.9 pCt. H — 6.2 pCt. N — 29.2 pCt. Pt.

Es führen diese Zahlen zu einer Formel:

$C_{18} H_{26} N_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, welche verlangt:

30.9 pCt. C — 4.0 pCt. H — 6.0 pCt. N — 28.6 pCt. Pt.

Selbstverständlich denke ich nicht daran, aus diesen Zahlen einen weiteren Schluss auf die Beziehungen der vorliegenden Base zu ziehen, aber auffallend ist es immerhin, dass die hier gefundene Formel: $C_{18} H_{25} N_3$, so nahe mit der Summe der Formeln von 1 Mol. Coniin + 1 Mol. Nicotin = $C_{18} H_{29} N_3$ übereinstimmt.

Hat man nach dem Zusatz eines Ueberschusses von Platinchlorid die direkt entstandene Fällung abfiltrirt, so scheiden sich beim längern Stehen der Mutterlauge von neuem nicht unbeträchtliche Mengen einer Platinverbindung nach und nach aus. Diese letzteren Ausscheidungen, die sofort rein und krystallinisch erscheinen, sind etwas heller roth gefärbt, als das vorher beschriebene Doppelsalz. Ihre Analyse führte zu folgendem Resultat:

32.52 pCt. C — 3.98 pCt. H — 7.1 pCt. N — 26.9 pCt. Pt.

Diese Zahlen stimmen sehr gut zu der Formel:

$C_{20} H_{28} N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$,

nach welcher sich:

32.56 pCt. C — 4.01 pCt. H — 7.5 pCt. N — 26.8 pCt. Pt

berechnen.

Merkwürdigerweise stellt sich auch hier wieder eine eigenthümliche Beziehung zum Nicotin heraus, denn entweder liegt diesem Salz eine einwerthige, dem Nicotin isomere (oder vielleicht auch nur durch einen Mindergehalt an Wasserstoff verschiedene, aber ihm sehr nahestehende) Base zu Grund, oder eine zweiwerthige Base von der doppelten Molekulargrösse des Nicotins.

Wenn man die Mutterlauge, aus welcher sich die zuletzt beschriebene Platinverbindung beim längern Stehen ausscheidet, vor deren Ausscheidung kocht, dann erhält man eine andere, bedeutend heller gelb gefärbte, viel platinreichere Verbindung als Niederschlag. Die Untersuchung dieser Verbindung ist jedoch noch nicht so weit

ausgeführt, dass ich jetzt schon genauere Angaben darüber machen könnte. — Ebenso bin ich gegenwärtig damit beschäftigt, die den oben beschriebenen Platinsalzen zu Grunde liegenden Basen in grösserer Menge darzustellen.

Freiburg, 20. Februar 1875.

72. C. Liebermann und G. von Rath: Ueber Anthracen- und Anthrachinoncarbonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Seitdem durch Berthelot die von Harnitzky angegebene Bildung von Säurechloriden aus Phosgen und gewissen Kohlenwasserstoffen widerlegt ist, ist die von Graebe und dem Einen von uns bewerkstelligte Synthese der Anthracencarbonsäure das einzige Beispiel der directen Wirkung des Chlorkohlenoxyds in diesem Sinne geblieben. Es schien daher von Interesse Anthracencarbonsäure nach einer der zur Darstellung aromatischer Säuren allgemeiner üblichen Methoden herzustellen, und ihre Eigenschaften mit denen der aus Anthracen und Chlorkohlenoxyd erhaltenen Säure zu vergleichen.

Wir haben dazu den Weg von der Sulfosäure durch das Nitril gewählt und das gewünschte Resultat erzielt.

Anthracen wurde bei möglichst niedriger Temperatur — um möglichst viel Monosulfosäure zu erhalten — mit Schwefelsäure digerirt; die in Kalisalze verwandelten Sulfosäuren ohne weitere Trennung mit ihrem gleichen Gewicht völlig entwässerten Blutlaugensalzes gemischt und in kleinen Antheilen aus kleinen, fast vollständig von dem Gemisch angefüllten Glasretorten destillirt. Dies Verfahren lieferte die verhältnissmässig beste, obwohl immerhin sehr spärliche Ausbeute an einem orangegelben, beim Erkalten erstarrenden Destillat, welches neben dem Nitril noch Anthracen enthielt. Da beide Verbindungen sich nur schlecht trennen liessen, wurde die Masse direct mehrere Tage lang mit alkoholischem Kali bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Die vom Alkohol befreite und filtrirte Flüssigkeit liess durch Salzsäure eine Säure in gelben Flocken niederfallen. Die Ausbeute daran betrug, offenbar weil ein grosser Theil des Materials bei der Temperatur der Blutlaugensalzesmelze zerfällt, höchstens 5 pCt. vom angewendeten Anthracen.

Zur vollständigen Reinigung wurde die Substanz durch Digestion mit kohlensaurem Baryt in ihr leichtlösliches Baryumsalz übergeführt; hierbei blieb eine geringe Menge eines schwerlöslichen Baryumsalzes, vielleicht der Dicarbonsäure angehörig, zurück. Die wiedergefallene Säure wurde mehrmals in derselben Weise behandelt, dann aus Alkohol umkrystallisirt.