

benzylselencyanat $C_7H_6(NO^2)SeCN$. Dieselbe Substanz erhält man auch, wenn man Kaliumselencyanat mit Nitrobenzylchlorid behandelt. Dies ist ganz analog der Beobachtung, die Henry hinsichtlich des Nitrobenzylsulfocyanats gemacht hat¹⁾. Das Nitrobenzylselencyanat krystallisirt in weissen Nadeln, welche sternartige, kugelige Gruppen bilden. Der Geruch ist nicht so stark wie der der vorigen Verbindung. Schmelzpunkt 122.5^0 . In kaltem Wasser und Alkohol ist die Verbindung fast unlöslich, ebenso in Aether, löslich in heissem Alkohol. In Ammoniak löst sie sich, wird aber durch Säuren oder durch Abdampfen unverändert aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

Die Zusammensetzung dieser Körper ist durch genaue Analysen festgestellt worden.

93. H. Limpricht: Ueber vier isomere Bromsulfobenzolsäuren.

(Eingegangen am 12. März.)

In dem vierten Hefte dieser Berichte, S. 252 macht Fittica die interessante Mittheilung, dass eine vierte Nitrobenzoesäure von ihm aufgefunden sei. Dieses veranlasst mich schon jetzt zu veröffentlichen, dass ich die Untersuchung von vier isomeren Bromsulfobenzolsäuren ausführen lasse. Im vorigen Jahrgang dieser Berichte machte ich auf drei Bromsulfobenzolsäuren aufmerksam, die ich aus den drei isomeren Amidosulfobenzolsäuren dargestellt hatte, die vierte, wesentlich von den andern abweichende Säure entsteht bei Behandlung des Brombenzols mit Schwefelsäure; sie liefert wie die drei andern beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Resorcin, was auch schon bekannt war. In einigen Wochen werde ich ausführlicher berichten können.

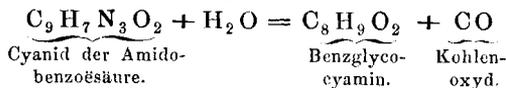
94. Peter Griess: Ueber kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe.

(Zweite Mittheilung)

(Eingegangen am 12. März.)

I. Ueber eine neue Bildungsweise des Benzglycocyamins.

Zuerst habe ich diese Base durch Einwirkung von Kalilauge auf das Cyanid der Amidobenzoensäure ($C_7H_5(NH_2)O_2, 2CN$) erhalten²⁾, gemäss nachstehender Gleichung:



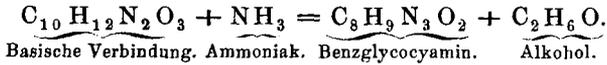
¹⁾ Henry, diese Ber. II, S. 637.

²⁾ Diese Ber. III, 703.

Sie entsteht auch, wie ich ferner gezeigt habe¹⁾, durch direkte Vereinigung von Cyanamid und Amidobenzoësäure.

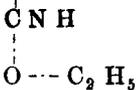


Ich habe nunmehr auch noch eine dritte Darstellungsmethode derselben entdeckt. Es gründete sich diese auf die Umsetzung, welche die schon öfters von mir erwähnte, durch Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure entstehende basische Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_3$ ²⁾, mit Ammoniak erleidet, und welche sich nach folgender Gleichung vollzieht:



Man verfährt dabei einfach auf die Weise, dass man die Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_3$ in starker, kalter Ammoniakflüssigkeit auflöst, und die Lösung dann längere Zeit sich selbst überlässt. Schon nach dem Verlaufe von etwa 12 Stunden beginnen daraus sich Krystalle von Benzglycocyanin abzuscheiden, obwohl zu einer vollständigen Umwandlung ein Zeitraum von mehreren Wochen erforderlich ist. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser vollständig gereinigt, zeigt das so erhaltene Benzglycocyanin genau dieselbe Eigenschaften wie die nach den beiden ersten Methoden erhaltene Base.

Diese letzte Bildungsweise scheint mir besonders auch insofern von Wichtigkeit zu sein, als sie einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Constitution des Benzglycocyanins abgibt. Nach Versuchen, welche ich noch nicht veröffentlicht habe, kommt nämlich der basischen Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_3$ die rationelle Formel $C_7H_5 \cdot NH \cdot O_2$ zu. Nimmt man nun an, dass bei der Einwirkung



von Ammoniak auf dieselbe die darin enthaltene Gruppe $O \text{---} C_2H_5$ in derselben Weise durch NH_2 ersetzt wird, wie es bei der Bildung der Säureamide aus den entsprechenden Aethern der Fall ist, so resultirt für das Benzglycocyanin die rationelle Formel $C_7H_5 \cdot NH \cdot O_2$.

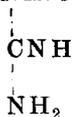


Man sieht, dass dieselbe genau übereinstimmt mit derjenigen, welche

¹⁾ Diese Ber. VII, 574.

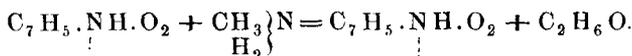
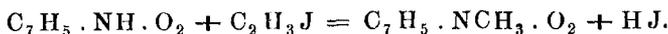
²⁾ Zeitsch. für Chemie. Neue Folge 3, 533, und Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge 4, 296.

Hr. Erlenmeyer für das gewöhnliche Glycoeyamin aufgestellt hat ¹⁾, nämlich $C_2H_3.NH.O_2$.

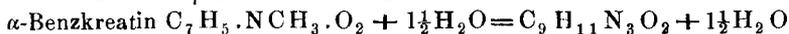


II. Ueber zwei isomere Benz kreatine (Methylbenzglycoeyamin).

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Benzglycoeyamin einerseits, und von Methylamin auf die basische Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_4$ andererseits, habe ich zwei kreatinartige Basen von der Zusammensetzung $C_9H_{11}N_3O_2$ erhalten, deren Bildungsweise und Constitution die folgenden Formeln versinnlichen:



Die erste dieser Basen möchte ich vorläufig als α -Benzkreatin, die andere aber als β -Benzkreatin bezeichnen.



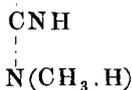
Man erhält es, indem man Benzglycoeyamin in ziemlich viel überschüssiger, sehr concentrirter Kalilauge löst, die Lösung nun mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt, darauf soviel Methylalkohol zufügt als erforderlich ist um eine homogene Flüssigkeit zu bilden, und diese dann mehrere Tage in der Kälte sich selbst überlässt. Wird nun das während dieser Zeit in weissen Krystallen ausgeschiedene α -Benzkreatin einigemal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man es vollständig rein. Es bildet kleine, glänzende, nadelförmige Blättchen, welche schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind. Selbst von heissem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen und fast gar nicht von Aether. Es hat einen unangenehm bitteren Geschmack. Gegen Kalilauge

¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. 146, 258.

verhält es sich ähnlich wie Benzglycocyamin, jedoch insofern verschieden, dass es darin nur dann löslich ist, wenn dieselbe ziemlich concentrirt ist. Sein Krystallwasser verliert es erst gegen 115° vollständig.

Salzsaures α -Benzkreatin $C_9H_{11}N_3O_2$, $HCl + H_2O$. Es krystallisirt in weissen, rhombischen, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem aber sehr leicht löslichen Blättchen.

Platindoppelsalz $(C_9H_{11}N_3O_2, HCl)_2, PtCl_4 + 2H_2O$. Es bildet orangerothe, kleine Prismen, die in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich sind, viel schwerer dagegen in kaltem.

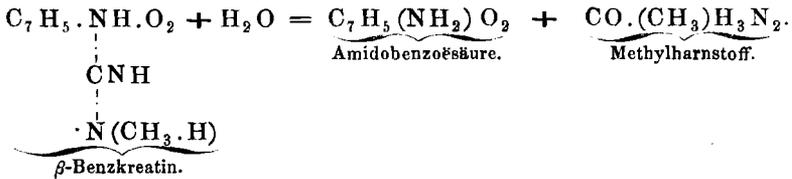
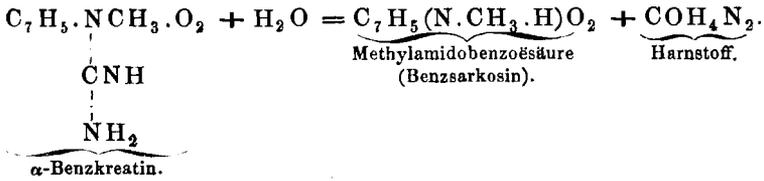


Wie angeführt, wird dasselbe durch Einwirkung von Methylamin auf die basische Verbindung $C_{10}H_{12}N_3O_2$ erhalten, und zwar verfährt man bei seiner Darstellung genau ebenso wie oben beim Benzglycocyamin angegeben wurde. Es krystallisirt aus kochendem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, entweder in sehr kleinen, spitz-elliptischen, oder in drei- wie auch sechseitigen Blättchen von glänzend weisser Farbe. Kaltes Wasser und selbst auch kochender Alkohol nehmen es nur schwer auf, und Aether so gut wie gar nicht. Sein Geschmack ist wie derjenige der α -Base unangenehm bitter.

Salzsaures β -Benzkreatin $C_9H_{11}N_3O_2, HCl$. Aus verdünnter, heisser Salzsäure krystallisirt es in weissen Säulen oder Prismen, die jedoch in der Regel nicht ausgebildet sind. Auch schon in kaltem Wasser ist es leicht löslich, sehr schwer dagegen in kalter Salzsäure.

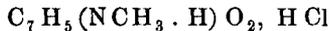
Platindoppelsalz $(C_9H_{11}N_3O_2, HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$. Bildet gelbe, namentlich in heissem Wasser sehr leicht lösliche Blättchen oder Prismen.

Was die Umsetzungen der beiden isomeren Benzkreatine anbelangt, so habe ich diese bis jetzt noch nicht eingehender studirt, jedoch habe ich mich bereits überzeugt, dass diese Basen beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser in ähnlicher Weise wie das gewöhnliche Kreatin gespalten werden: das α -Benzkreatin in Methylamidobenzoësäure (Benzsarkosin) und Harnstoff, und das β -Benzkreatin in Amidobenzoësäure und Methylharnstoff, gemäss der folgenden Gleichungen:



Selbstverständlich jedoch erhält man bei diesen Umsetzungen weder den Harnstoff noch auch den Methylharnstoff im unveränderten Zustande, sondern beide werden sofort, unter Aufnahme von Wasser zersetzt, der erstere in 1 Atom Kohlensäure und 2 Atom Ammoniak, und der letztere in je 1 Atom Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin.

Ich führe zum Schluss noch einige Eigenschaften der aus dem α -Benzkreatin entstehenden Methylamidobenzoëssäure (Benzsarkosin) an. Dieselbe krystallisirt in geschmacklosen, undeutlichen, in der Regel warzenförmig vereinigten Blättchen von röthlich weisser Farbe. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und ziemlich schwer in kaltem. Ihr salzsaures Salz, welches nach der Formel



zusammengesetzt ist, bildet silberglänzende, sechsseitige Blättchen. Versetzt man die wässrige Lösung der letztern mit salpetrigsaurem Kalium, so entsteht sofort ein aus weissen Nadeln bestehender Niederschlag von Nitrosomethylamidobenzoëssäure: $\text{C}_7\text{H}_5(\text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NO})\text{O}_2$.

95. T. E. Thorpe: Untersuchungen über die specifischen Volume flüssiger Verbindungen.

(Eingegangen am 12. März.)

I. Ueber den chemischen Werth des Phosphors.

Hermann Kopp wies in seinen klassischen Untersuchungen über die specifischen Volume flüssiger Verbindungen gewisse Regelmässigkeiten und Beziehungen nach, aus welchen hervorgeht, dass in der Mehrzahl der Fälle das specifische Volum eines darin enthaltenen Elementes eine unveränderliche Grösse ist. Zu den Ausnahmen gehören Sauerstoff und Schwefel; jedes dieser Elemente hat zwei verschiedene specifische Volume, welche abhängig sind von der Art, in welcher das Element in einer Verbindung enthalten ist. Wenn der