

Für die Anthrachinonformel spricht noch das Resultat eines Versuches die Rufigallussäure mit Jodwasserstoffsäure zu reduciren.

Anthracen erhielten wir freilich bis jetzt nicht, jedoch bildete sich beim Kochen von Rufigallussäure mit HJ und weissem Phosphor ein in mikroskopischen, gelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher mit Zinkstaub destillirt Anthracen liefert, in seinen Eigenschaften aber sich von allen bis jetzt bekannten Anthracenderivaten unterscheidet.

Dieses Reductionsprodukt, so wie die Acetylverbindungen werden weiter untersucht werden.

Zürich, Juli 1875. Prof. E. Kopp's Laboratorium.

279. A. Borodin: Ueber Nitrosoamarin.

(Eingegangen am 10. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Umwandlung des Hydrobenzamid in das mit ihm isomere Amarin muss in mancher Beziehung der von Hrn. A. W. Hofmann nachgewiesenen Umwandlung der tertiären Amine in die mit den letzten isomeren secundären und primären Amine analog sein. In beiden Fällen, einzig durch Einwirkung von Wärme, verlässt ein Theil des Wasserstoffs den Kohlenstoff, mit dem er ursprünglich verbunden war und geht, ohne aus dem Molekül auszutreten, zum Stickstoff über, wobei sich aus letzterem wasserstoffhaltige Ammoniakreste (und aus wasserstoffärmeren wasserstoffreichere Ammoniakreste) bilden. In der That geht aus dem verschiedenen Verhalten des Hydrobenzamid und des Amarins zum Jodäthyl, wie ich es noch vor mehreren Jahren nachgewiesen habe, hervor, dass in dem Hydramid sämtlicher Wasserstoff den Kohlenwasserstoffradicalen angehöre, während in der mit ihm isomeren Base ein Theil des Wasserstoffs offenbar wasserstoffhaltigen Ammoniakresten zukomme. Damit ist aber noch nicht gesagt ob Amarin als Amidbase oder Imidbase zu betrachten sei. Um diese letzte Frage zu entscheiden, habe ich das Studium der Salpetrigsäurederivate des Amarins vorgenommen. Ist Amarin Amidbase, so muss es Diazoderivate oder deren Abkömmlinge geben; ist Amarin Imidbase, so ist die Bildung eines Nitrosoamarins vor auszusehen, in welchem die den Wasserstoff im Imid vertretende, nur lose durch Stickstoff gebundene Nitrosogruppe leicht in Stickstoffoxydform ausscheidbar und durch Wasserstoff, unter Rückbildung des Amarins wieder ersetzbar sein muss.

Meine Versuche haben mich zu der Darstellung eines solchen Nitrosoamarins und somit also zur Annahme, dass Amarin eine Imidbase sei, geführt.

Am besten erhält man das Nitrosoamarin in folgender Weise. Einer concentrirten, mit etwas Essigsäure angesäuerten, heissen Lö-

sung eines Amarinsalzes (des salzsauren, salpetersauren oder essigsäuren) in starkem Alkohol, wird sehr concentrirte, ebenfalls heisse und mit Essigsäure versetzte, wässrige Lösung eines salpetrigsäuren Alkalisalzes zugegeben. Das Gemisch wird umgerührt. Bald darauf erfolgt lebhaftere Reaction — das Gemisch fängt an zu schäumen und es entwickelt sich salpetrigsaurer Aethyläther und Stickgas; die gelbliche Flüssigkeit erfüllt sich nach und nach mit kleinen, schweren, sehr glänzenden, stark lichtbrechenden, rhombischen oder dreieckigen Blättchen, deren Ausscheidung durch Umschütteln sehr beschleunigt wird. Man lässt das Gemisch noch eine Zeit lang in der Wärme stehen um die Reaction zu Ende zu bringen und lässt es erkalten. Nach dem Erkalten ist es rathsam, nicht sofort den Niederschlag zu sammeln, sondern ein paar Stunden abzuwarten, da die Ausscheidung des Körpers meistens eine Zeit lang noch fortdauert. Das Produkt, auf dem Filter gesammelt, zerrieben, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet, wird aus starkem, siedenden Alkohol umkrystallisirt. In der Regel krystallisirt Nitrosoamarin in gelblichen, kleinen aber wohlausgebildeten, schiefen, rhombischen Tafeln, welche meistens zu charakteristischen, grossen, unregelmässigen, mit sägeförmiggesäumtem Rande versehenen, breiten Tafeln zusammenwachsen; zuweilen auch in dünnen, langen, flachen Prismen und nur selten in kürzeren, ziemlich starken Prismen, die scheinbar zum monoklinodrischen System gehören. Die Krystalle haben ein ziemlich hohes specifisches Gewicht, sind sehr glänzend und stark lichtbrechend. Der bei 100—110° getrocknete Körper wurde analysirt. Es wurde gefunden; 77.02 pCt. und 77.10 pCt. Kohlenstoff, 5.47 pCt. und 5.39 pCt. Wasserstoff, 13.43 pCt. und 13.42 pCt. Stickstoff. Die Formel $C_{21}H_{17}(NO)N_2$ verlangt: 77.06 pCt. C, 5.19 pCt. H und 12.84 pCt. N. In Wasser ist Nitrosoamarin vollkommen unlöslich und wird von demselben nicht benetzt. In Alkohol, Aether, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Kohlenwasserstoffen löst es sich dagegen ziemlich gut, in der Wärme mehr als in der Kälte, krystallisirt sehr gut und giebt sehr leicht übersättigte Lösungen. 1 Theil Nitrosoamarin bedarf zur Auflösung etwa 30 Theile Alkohol von 95 pCt. bei Siedhitze und etwa 280 Theile bei 20°; vom Aether bedarf es etwa 140 Theile bei 20°. Der Körper ist nicht flüchtig; bei 149—150° sintert er zusammen, bräunt sich und wird vollkommen zersetzt, unter reichlicher Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd, Bildung von viel Lophin und einer kleinen Menge einer nach Bittermandelöl riechenden Flüssigkeit. Von weingeistiger Kalilösung wird Nitrosoamarin schon in der Kälte angegriffen, in der Wärme geht die Reaction sehr rasch und wird von lebhafter Gasentwicklung begleitet; es bildet sich Lophin, nebst Ammoniak und einer nach bitteren Mandeln riechenden Flüssigkeit. Von Ammoniak in weingeistiger Lösung wird Nitrosoamarin selbst bei Siedhitze kaum

angegriffen. Wird Nitrosoamarin in Gegenwart von Alkohol mit etwas Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure gelinde erwärmt, so findet lebhaftere Reaction statt; Wärme wird frei, der Körper löst sich unter reichlicher Stickgasentwicklung, Bildung von salpetrigsaurem Aethyläther und Amarin, dessen entsprechendes Salz in der Lösung bleibt. In Wasser wird das Nitrosoamarin von Säuren etwas schwerer angegriffen, doch aber in der Hitze, unter Rückbildung von Amarin und Ausscheidung von Stickoxyd und Stickstoff, rasch vollständig zersetzt. Aehnlich wirkt auch Eisessig. Dieses Verhalten gegen Säuren ist insofern von Interesse, da es das Nitrosoamarin an die Seite der Nitroso-derivate bekannter Imidbasen (Diäthylamin, Piperidin, Coniin) stellt. Gleich vielen anderen, in der letzten Zeit beschriebenen Nitrosoverbindungen giebt das Nitrosoamarin mit Phenol die charakteristische Farbenreaction. Erhitzt man etwas Nitrosoamarin mit ein paar Tropfen Phenol, behandelt das erhaltene bräunliche Oel mit verdünnter, wässriger Kalilösung und filtrirt vom flockigen Rückstande ab, so bekommt man eine bräunlichgelbe Lösung, die durch Zinkstaub augenblicklich entfärbt wird, beim Schütteln an der Luft aber schön tiefblau und durch neuen Zusatz von Zinkstaub wieder farblos wird.

Schliesslich muss ich hinzufügen, dass Nitrosoamarinbildung auch bei Anwendung verdünnter, weingeistiger Amarin-salzlösungen stattfindet, nur geht die Reaction langsamer vor sich.

Wegen Einfachheit des Verfahrens, Reinheit, Schärfe und Zuverlässigkeit der Reaction, der geringen Löslichkeit und des charakteristischen Aussehens des Productes, kann die Nitrosoamarinbildung in weingeistigen Lösungen zur qualitativen Prüfung auf Amarin-salze empfohlen werden.

Noch muss ich bemerken, dass Nitrosoamarinbildung auch in wässrigen Lösungen stattfinden kann. Giebt man zu einer heissgesättigten, wässrigen Lösung von salpetersaurem oder essigsäurem Amarin, eine gleichfalls heisse, concentrirte, durch Essigsäure angesäuerte Kaliumnitritlösung, so wird das Gemisch milchig, und scheidet Nitrosoamarin in ölförmigen Tropfen aus, die bald erstarren und zu leichtzerreiblichen, harzartigen, festen Klumpen von gelblicher Farbe zusammenbacken.

Nur ist hier zu beachten, dass beide Flüssigkeiten nothwendig concentrirt genommen werden müssen; bei Anwendung von verdünnten und nicht hinlänglich angesäuerten Flüssigkeiten, verläuft die Reaction gewöhnlich anders und statt Nitrosoamarin erhält man Lophin.

Bei directer Einwirkung von salpetriger Säure auf Amarin und dessen Salze wird kein Nitrosoamarin erhalten. Die Reaction nimmt eine andere Richtung. Das Product ist ein ganz eigenthümlicher,

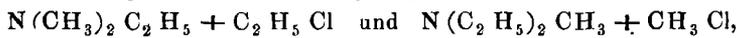
sehr complicirter, stickstoffhaltiger und sauerstoffhaltiger Körper, dessen Beschreibung ich mir vorbehalte, da ich überhaupt im Begriff bin, die Salpetrigsäurederivate des Amarins weiter zu studiren.

St. Petersburg, den 4. Juli 1875.

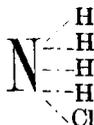
280. Victor Meyer und M. Lecco: Zur Constitution der Ammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt¹⁾, dass die Salze:



welche man aus Dimethylamin und Jodäthyl einerseits und aus Diäthylamin und Jodmethyl andererseits erhält, identisch sind, und wir haben daraus geschlossen, dass dieselben nicht als Molekularverbindungen von tertiärer Basis mit Chloräthyl oder Chlormethyl, sondern als Derivate des fünfwerthigen Stickstoffs aufzufassen sind. Weiter haben wir, diesen Schluss verallgemeinernd, für den Salmiak die analoge Constitutionsformel:



gefolgert.

Die Identität der beiden genannten Salze hatten wir nachgewiesen durch die vollkommen gleichen äusseren Eigenschaften, die gleichen Fällungsreactionen, die Identität der bei der trockenen Destillation entstehenden Spaltungsprodukte, die gleiche Löslichkeit der Platinsalze, die krystallographische Identität der letzteren (welche durch die HHrn. Groth und Bodewig constatirt wurde), endlich durch die scharf zusammenfallenden Schmelzpunkte der pikrinsauren Salze. — Zu diesen Bestimmungen können wir jetzt noch die der krystallographischen Identität der Pikrate hinzufügen. Wie schon mitgetheilt, bilden diese goldgelbe, centimeterlange, lebhaft diamantglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 285°. Trotz der Feinheit der Krystalle war die Messung derselben möglich. Die von den HHrn. Groth und Arzruni in Strassburg ausgeführte Untersuchung ergab nach gütiger Mittheilung des Hrn. Groth unzweifelhaft die Identität, sowie folgende Zahlen in Bezug auf die Krystallform der Salze:

¹⁾ Diese Ber. VIII, S. 233.