

verbrannt. Diese Operationen wurden so lange wiederholt, bis eine entsprechende Wassermenge sich im Wärmeeudiometer angesammelt hatte, um genau gewogen werden zu können.

Wie man sieht war nach dieser Methode der Anfangszustand des Knallgases immer der normale, während die Bestimmung der verbrannten Menge einfach auf Wägung des gebildeten Wassers reducirt war, daher die Ermittlung des fraglichen Werthes von den Beobachtungen der Temperatur des Druckes und des Volumens völlig unabhängig war. Ich konnte nach dieser Methode nur eine Beobachtung ausführen, da das Capillarrohr des mehrere Monate fortwährend benutzten Calorimeters durch Zufall gebrochen ist. Nach diesem Versuche ist die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Wasserstoffs = 34.0409, es beträgt also der Unterschied von dem oben gefundenen Werthe nur 0.14 pCt. Diese Uebereinstimmung kann jedenfalls als eine günstige Controlle für den oben gefundenen Werth angesehen werden. Da die Menge des gebildeten Wassers bei diesem Versuche noch etwas zu gering war, betrachte ich die letzte nur aus einer Beobachtung abgeleitete Zahl nicht als definitiv. Die bei der Ausführung dieses Versuches gewonnenen Erfahrungen haben mich jedoch von den besonderen Vorzügen dieser Methode überzeugt. Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, die fragliche Zahl nach diesem Verfahren in einer Weise zu bestimmen, welche in Beziehung auf Genauigkeit mit irgend einem in der Chemie bisher benutzten Zahlenwerthe den Vergleich bestehen kann.

Meine Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange. Indem ich mir vorbehalte, nach der zuletzt beschriebenen Methode, die Energiedifferenzen der wichtigsten Gase zu bestimmen, hoffe ich über das Resultat bald berichten zu können.

245. Otto Fischer: Ueber die Phtaleine von tertiären aromatischen Basen.

Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Mai.)

In der ersten Mittheilung über die Bildung der Phtaleine von tertiären aromatischen Basen wurde bereits mitgetheilt, dass sich das Phtalein des Dimethylanilins gegen reducirende Agentien wie das Phtalein des Phenols verhalte. Ich habe jetzt diese reducirte Basis etwas genauer studirt.

Phtalin des Dimethylanilins.

Man erhält das Phtalin in der bereits beschriebenen Weise durch Reduction des Phtaleins mit Zinkstaub und Eisessig. Die Basis wird

gereinigt durch Umkrystallisiren aus Holzgeist, aus welchem Lösungsmittel sie sich in Form von krystallinischen Körnern abscheidet, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die gut zur Formel $C_{24}H_{26}N_2O_2$ stimmen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	77.3	77.0
H	6.8	6.9
N	7.4	7.5.

Pikrat des Phtalins. Versetzt man die ätherische Lösung der reducirten Basis mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung, so erhält man einen hellgelben Niederschlag, der die Zusammensetzung $C_{30}H_{29}N_5O_9 = C_{24}H_{26}N_2O_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$ besitzt.

	Gefunden.	Berechnet.
C	59.4	59.7
H	4.9	4.8.

Der reducirten Basis, die ein fast farbloses Plalindoppelsalz (gefunden 25 pCt. Pt, berechnet 24.9 pCt.) bildet, kommt daher analog dem Phtalin des Phenols die Constitution



Es gelang mir nicht vermittelt Schwefelsäure die interessante Umwandlung in Phtalidinkörper zu bewerkstelligen, welche bekanntlich beim Phenolphtalein zu einer neuen Klasse interessanter Verbindungen geführt hat (Baeyer, diese Ber. IX, 1230).

Die übrigen Salze des Phtalins wurden nicht analysirt, weil sie sich an der Luft wieder grün färbten.

Verhalten des Phtaleins des Dimethylanilins gegen schmelzendes Kali.

Gegen Kali ist das Phtalein sehr beständig. Man kann es längere Zeit bei 200° damit behandeln, ohne dass es wesentlich angegriffen wird. Zur Zersetzung ist eine höhere Temperatur erforderlich. Es wurde daher circa $\frac{1}{2}$ Stunde über freier Flamme mit dem 5fachen Gewicht Kali geschmolzen. Die Zersetzung war nach dieser Zeit eine vollständige. Es tritt bei dieser Operation der intensive Geruch des Dimethylanilins auf und die gebildete Säure erwies sich als Phtalsäure. Ausser geringen Mengen von Schmierem konnte kein weiteres Zersetzungsprodukt constatirt werden. Das Phtalein des Dimethylanilins wird also durch schmelzendes Kali wieder in seine Componenten zerlegt. Man erhält auch reichlich Phtalsäure aus dem Phtalein, wenn man dasselbe auf dem Wasserbade mit concentrirter Salpetersäure eindampft.

Hexanitrophtalein des Dimethylanilins.

Trägt man das salzsaure Phtalein in rauchende Salpetersäure ein, so wird dasselbe unter starker Erwärmung mit rothbrauner Farbe gelöst. Man digerirt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und giesst die Lösung in Wasser, wobei sich der Nitrokörper in gelben Flocken abscheidet.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether, Chloroform, leichter in Eisessig, sehr leicht in Aceton. In concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ist er leicht löslich mit rothbrauner Farbe, giebt im unreinen Zustande mit Ammoniak übergossen eine rothe Färbung und wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält den Nitrokörper aus diesem Lösungsmittel in kleinen, durchsichtig hellgelben Kryställchen, die bei $190-193^{\circ}$ schmelzen, beim raschen Erhitzen verpuffen und bei der Analyse Zahlen gaben, die zur Formel $C_{24}H_{18}N_8O_{14}$ führen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	44.5 pCt.	44.8 pCt.
H	2.9 -	2.8 -
N	17.6 -	17.4 -

Der Körper ist demnach Hexanitrophtalein des Dimethylanilins.

Mit Brom gelang es mir nicht aus dem Phtalein ein krystallisirendes Derivat zu erhalten. Von Brom wird das Phtalein sehr heftig angegriffen unter Verschmierung. Mit der 20fachen Menge Eisessig verdünnt ist die Reaction zwar nicht so heftig und gelingt es daraus mit verdünnter Natronlauge einen schmutzig weissen Körper zu erhalten, der jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und sich auch bei der Analyse nicht als ein homogenes Produkt erwies.

Nachdem durch diese Versuche das allgemeine Verhalten des Phtaleins von Dimethylanilin festgestellt ist, beabsichtige ich demnächst das Studium der Phtaleine von anderen tertiären Basen, namentlich der methylylirten und aethylirten Toluidine, sowie des methylylirten Metaphenylendiamins zu untersuchen.

246. Otto Fischer: Ueber das Salicein des Methylanilins.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Seit der Entdeckung der Phtaleine von tertiären, aromatischen Basen war zu erwarten, dass auch andere dem Phtalylchlorid ähnlich constituirte Säurechloride mit Dimethylanilin unter Bildung von Farbstoffen reagiren. In der That ist letzteres der Fall, wenn man sich des Chlorides der Salicylsäure bedient, welches ja wie das Phtalyl-