

sen der braunen Flüssigkeit im Scheidetrichter übrig bleibende Glycerinlösung in das Glaskölbchen von der ersten Beschickung hinzugebracht — wiederum aller Aether auf dem Wasserbade verdunstet und nun die restirende alkoholische Flüssigkeit in eine tarirte Porcellanschale successive eingetragen, deren Inhalt auf dem Wasserbade so vorsichtig eingeengt wird, dass die Operation bis zur zäheflüssigen Consistenz circa 15—20 Stunden erfordert. Dann bringt man die Schale unter den Recipienten über Schwefelsäure oder wasserfreie Phosphorsäure und wägt nach 2 Tagen. Nach Abzug der Tara hat man das Gewicht des Glycerins.

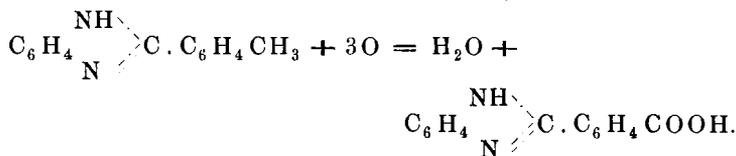
Motive. Das Glycerin ist in Aether nicht unlöslich, zumal nicht aus alkalischer Lösung, wohl aber aus saurer.

Auch von Amylalkohol und Essigäther wird es aus allen Lösungen etwas aufgenommen. Nicht aber von Petroleumäther, in welchem hingegen die Hopfenbestandtheile löslich sind.

67. J. T. Stoddard: Ueber Anhydrobenzamidotoluylsäure und eine neue Ketonbase.

(Eingegangen am 9. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Schluss einer Untersuchung über Anhydrotoluyldiamidobenzol führt Hanemann¹⁾ an, dass er durch Oxydation eine wohlcharacterisirte Säure erhalten habe nach der Gleichung:

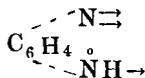


Diese Säure ist der erste Vertreter einer neuen Gruppe von Säuren und von besonderem Interesse als Abkömmling der erst in neuerer Zeit dargestellten und viel studirten sog. Anhydrobasen. Die nähere Untersuchung derselben führte zu folgenden Resultaten. Es ist mir gelungen, die angegebene Formel der Säure durch Verbrennung derselben sowohl, als durch Analysen verschiedener Salze vollständig zu bestätigen. Ich habe die Säure ausserdem dadurch gekennzeichnet, dass ich einen Aether derselben darstellte, der einen innerhalb der Grenzen genauer Beobachtung liegenden Schmelzpunkt besitzt.

Der von Hanemann vorläufig gegebene Name „Anhydrotoluyldiamidobenzolsäure“ scheint mir unzweckmässig zu sein, da er die Constitution der Säure nicht deutlich ausspricht. Sie ist

¹⁾ Diese Berichte X, 1712.

der einfachsten Auffassung nach eine Paratoluylsäure, in der drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch die Gruppe



vertreten sind und ihr kommt am natürlichsten der Name Anhydroorthodiamidobenzolparatoluylsäure oder abgekürzt Anhydrobenzamidotoluylsäure zu.

Das Anhydrotoluylidamidobenzol (Schmpkt. 268⁰) lässt sich am besten dadurch darstellen, dass man Toluylorthonitranilid (aus Paratoluylsäurechlorid) durch eine kräftige Wasserstoffentwicklung reducirt. Die so erhaltene Base wurde mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure oxydirt und die gebildete Säure nach Fällen und Auswaschen mit Wasser durch Bildung des sehr löslichen Ammonsalzes von etwa zurückgebliebener unoxydirt Base getrennt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol ist sie leicht rein zu erhalten.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem dagegen ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus ihrer wässrigen Lösung in feinen Nadeln, die anderthalb Molekül Krystallwasser enthalten.

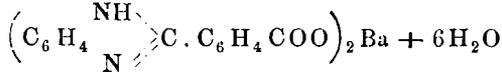
In kaltem und warmen Alkohol löst sie sich leichter auf als in kaltem und warmen Wasser und krystallisirt aus demselben in langen, concentrisch gelagerten Nadelchen, die zwei Molekül Krystallwasser enthalten. Sie ist nur eine schwache Säure und treibt Kohlensäure aus ihren Salzen erst bei Erwärmung aus. Wie man erwarten konnte, schmilzt sie erst sehr hoch erhitzt — gegen 300⁰ — also so hoch, dass sich ihr Schmelzpunkt nicht genau bestimmen lässt. Sie ist sehr schwer verbrennbar und nur nach wiederholten Versuchen ist es mir gelungen, durch stundenlanges Erhitzen im Sauerstoffstrom eine vollständige Verbrennung zu erzielen.

Die Alkalisalze der Säure zeichnen sich durch ihre grosse Löslichkeit und die Neigung übersättigte Lösungen zu bilden aus. Das Kaliumsalz krystallisirt besonders schön, das Natriumsalz nur schlecht und das Ammonsalz unter theilweiser Spaltung in die Säure und Ammoniak. Durch Eintrocknen bei 100⁰ wird diese Spaltung eine vollständige. Die übrigen Salze sind entweder ziemlich schwer oder ganz unlöslich in Wasser, und einige scheinen nur schwer zu krystallisiren (z. B. das Zn-, Mn-, Pb-Salz), während andere (wie das Ba-, Ca-Salz) sehr leicht gute Krystalle liefern.

Die Verbrennung der bei 160⁰ getrockneten Säure gab folgende Werthe:

		Berechnet für	Gefunden.
	C_6H_4	$\left. \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \right\}$	
C_{14}	168	70.59 pCt.	70.89 pCt.
H_{10}	10	4.20 -	4.66 -
N_2	28	11.77 -	12.45 -
O_2	32	13.44 -	—
	<hr/>	<hr/>	
	238	100.00	

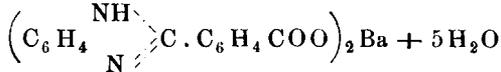
Das Bariumsalsz



bildet kleine, farblose, zusammengewachsene Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das Salz verliert fünf Mol. Wasser über Schwefelsäure, das letzte erst bei 170°.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	22.42 pCt.	22.58 pCt.

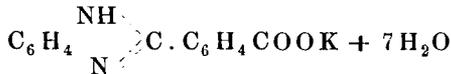
Das Calciumsalsz



bildet feine Nadelchen — verliert Wasser nur äusserst langsam über Schwefelsäure — und zieht in wasserfreiem Zustand Feuchtigkeit stark an.

	Berechnet.	Gefunden.
Ca	7.78 pCt.	7.76 pCt.

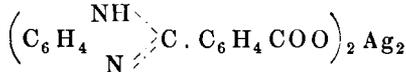
Das Kaliumsalsz



krystallisirt in schönen, seidenglänzenden, langen Nadeln, die ihr Krystallwasser beim längeren Stehen über Schwefelsäure vollständig verlieren. Das Salz ist äusserst löslich und bildet leicht eine übersättigte Lösung.

	Berechnet.	Gefunden.
K	14.13 pCt.	14.12 pCt.

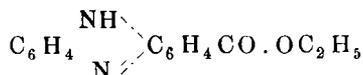
Das Silbersalsz



ist fast ganz unlöslich in Wasser; es wird durch Fällung des Bariumsalszes mit Silbernitrat als weisser, gallertartiger Niederschlag erhalten.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	31.30 pCt.	31.56 pCt.

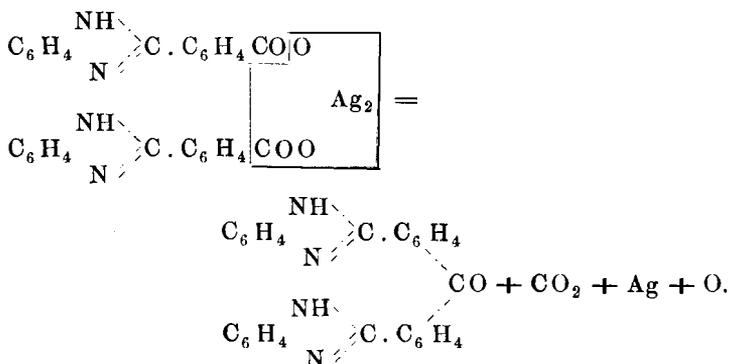
Der Aethyläther



ist in Wasser ganz unlöslich, aus Alkohol krystallisirt er in farblosen Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 242—243°.

Beim Erhitzen der zur Analyse bestimmten Menge des Silber-salzes im Porcellantiegel bemerkte ich einen schön krystallisirten Anflug, welcher sich unter dem Tiegeldeckel angesammelt hatte.

Diese kleine Menge so erhaltener Verbindung habe ich untersucht und gefunden, dass dieselbe in Wasser und Alkalihydroxyd unlöslich war, sich leicht dagegen in verdünnter Salzsäure auflöste, aus welcher Lösung durch Concentration oder Zusatz von starker Salzsäure schöne farblose Krystalle sich ausscheiden. Dem Verhalten nach lag hier in der neuen Verbindung eine Base vor. Um sie näher zu kennzeichnen und untersuchen zu können, habe ich eine grössere Menge des genannten Silbersalzes dargestellt und in einem gebogenen Rohr von schwer schmelzbarem Glase unter möglichstem Luftabschluss erhitzt. Erst nach stärkerem Erhitzen ist die Destillation vollendet und es bleibt dann ein Schwamm von fast reinem Silber zurück, das durch etwas abgespaltene Kohle schwarz gefärbt ist. Die reichliche Menge der neuen Verbindung, welche man auf diese Weise erhält, weist auf eine verhältnissmässig einfache Zersetzung hin. Die einfachste, welche man annehmen kann, veranschaulicht folgende Gleichung¹⁾:



Die so gebildete Verbindung würde eine Base sein und Salze durch Anlagerung zweier einwerthiger Bestandtheile oder Gruppen, die zusammen eine Säure bilden, an jedes der Stickstoffatome erzeugen können. Die Analysen der dargestellten Salze sowohl als die Stickstoffbestimmung der freien Base stimmen mit diesen Annahmen sehr gut überein. Die Base ist sehr löslich in Alkohol und krystalli-

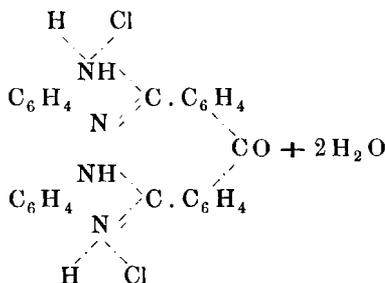
¹⁾ Diese Berichte X, 1712.

sirt aus demselben in schönen, kurzen, farblosen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 277^o. Ich gebe ihr vorläufig den Namen Anhydro-tolyketamin.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

	Berechnet für	
	$\left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right)_2 \text{CO}$	Gefunden.
N	13.53 pCt.	14.30 pCt.

Das salzsaure Salz

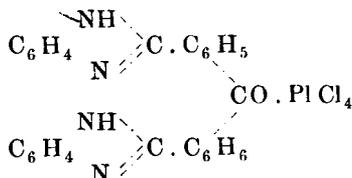


ist äusserst löslich in Wasser, fast unlöslich in wässriger, starker Salzsäure. Es krystallisirt in langen, haarförmigen Nadeln, die 2 Mol. Wasser enthalten.

Die Wasser- und Chlorbestimmungen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
H ₂ O	6.88 pCt.	6.82 pCt.
Cl	14.58 -	13.94 -

Das Platindoppelsalz



fällt als hellgelber Niederschlag aus einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid aus. In Wasser ist es fast unlöslich.

Die Analyse gab folgende Werthe:

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	23.89 pCt.	23.62 pCt.

Göttingen, Univ.-Laborat. d. Prof. Hübner, den 7. Febr. 1877.