

das Eisen gelten. Meine Ansicht ist daher, dass diese Menge von Aschenbestandtheilen in einer so gut wie unlöslichen Form in den Membranen sich vertheilt finden müsse, beim Lösen derselben in der schleimigen Flüssigkeit suspendirt bleibt, und auch beim Filtriren nur spurenweise zurück gehalten wird. Nur wenn wir für die Basen diese unlösliche Form voraussetzen, erklärt es sich, warum sie nicht ausgewaschen werden wie das Kupfer. Einer solchen Bedingung genügen aber besonders die schwer zersetzlichen Silicate, deren spurenweise Bildung in den Membranen der Pflanze ich daher annehmen möchte. Einmal gelöst gewesene Cellulose würde davon circa $\frac{1}{10}$ pCt. enthalten:

Fließpapier	}	0.11 — 0.16 pCt. (Ladenburg l. c.)
		0.11 (Erdmann) ¹⁾
		0.12 (Lange)
Equisetum		0.81 -

Schliesslich habe ich noch Diffusionsversuche, angestellt mit dem gereinigten Equisetensaft, zu erwähnen, deren Resultate von denen Graham's insofern abweichen, als ein viel bedeutenderes Diffusionsvermögen der Kieselsäure in diesem Specialfalle sich herausstellte. Die Frage, ob dieses Vermögen in solcher Weise beeinflusst werden könne vielleicht durch andere mit der Kieselsäure in saurer Lösung sich befindende Verbindungen — ein Umstand, welcher für die Physiologie der Pflanzen von Interesse sein müsste — oder ihren Grund habe in der oben erwähnten Lösung von Silicaten in Säuren ohne Zersetzung, hoffe ich in einer späteren Mittheilung beantworten zu können.

Hrn. Professor Ladenburg sage ich für seine freundliche Unterstützung bei der Arbeit meinen aufrichtigen Dank.

206. E. Wundt: Derivate der Phenylendiamine.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. April; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Ladenburg.)

Vor einiger Zeit ²⁾ veröffentlichte Professor Ladenburg die schöne Methode, durch Erhitzen der Orthodiamine mit Eisessig und Ameisensäure Aethenyl- und Methenylverbindungen darzustellen. Professor Ladenburg veranlasste mich, ähnliche Verbindungen herzustellen und für den schon in seinen Abhandlungen erwähnten und am Metamesitylen nachgewiesenen Unterschied zwischen Orthodiaminen einerseits, Meta- und Paradiaminen andererseits, neue Belege zu liefern.

Orthophenylendiamin ³⁾ vom Schmelzpunkt 100° erhitze ich

1) Journal für practische Chemie Bd. 76, S. 385.

2) Diese Berichte VIII, 677 und X, 1123.

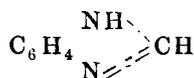
3) Nach Walker und Zincke (d. Ber. V, 116) dargestellt.

5—6 Stunden am Rückflusskühler mit käuflicher reiner Ameisensäure. Nachdem die überschüssige Ameisensäure und das gebildete Wasser abdestillirt waren, musste ich das Thermometer entfernen; da es über 360° stieg, kleine Mengen des gebildeten Körpers waren jedoch schon bei dieser Temperatur übergegangen. Der sofort zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrende Körper, von dem fast theoretische Ausbeute erhalten wurde, scheint also nicht weit über 360° zu siedend. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol lässt sich der Körper leicht reinigen, er schmilzt bei 167°. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung wurde die Verbindung in sehr schönen Krystallen erhalten, deren Messung und optische Untersuchung ich noch nicht vollständig zu Ende geführt habe, ich werde später darüber Mittheilung machen.

Die Analyse des Körpers ergab

C	71.28	pCt.
H	5.22	-
N	23.52	-

Der Formel



entsprechen

C	71.12	pCt.
H	5.09	-
N	22.75	-

Der seiner Zusammensetzung entsprechende Name ist Methenyl-orthophenylendiamin.

Dasselbe zeigt die Eigenschaften einer Base, es löst sich leicht in Salzsäure und wird durch Ammoniak wieder abgeschieden. Das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure und essigsäure Salz sind in Wasser und Alkohol so leicht löslich, dass eine Reinigung durch Umkrystallisiren schwierig ist. Analysirt wurde nur das salzsaure Salz, das mit einem Molekül Wasser krystallisirt. Das getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch, eine Chlorbestimmung gab 22.90 pCt. Cl, der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{HCH}$, HCl entsprechen 22.98 pCt. Cl. Das aus der Lösung des salzsauren Salzes ausgefällte Platindoppelsalz wurde aus Wasser umkrystallisirt und analysirt. 5.37 pCt. Wasser verlor das Salz beim Erhitzen auf 100°, zwei Moleküle Krystallwasser verlangen 5.26 pCt. Wasser. Der Formel $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{HCH}, \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ entsprechend wurden folgende Werthe gefunden:

	Gefunden	Berechnet
Pt	30.24	30.42 pCt.
C	26.45	25.92 -
H	2.37	2.17 -

Auch Goldchlorid gab einen Niederschlag, der aus verdünnter Salzsäure in federartigen, gelben Krystallen erhalten wurde, die kein Krystallwasser enthalten. Die Formel $C_6H_4N_2HCH, HCl, AuCl_3$ verlangt 42.98 pCt, Au, 42.96 pCt. wurden erhalten.

Ganz in derselben Weise wie das Orthophenyldiamin wurde auch Meta- und Paraphenyldiamin behandelt.

Aus Metabinitrobenzol, dessen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol auf 91° gebracht wurde, wurde durch Reduction Metaphenyldiamin dargestellt. Mit Ameisensäure wurde die Base, die bei $275\text{--}276.5^\circ$ destillirte und bei $60\text{--}63^\circ$ schmolz, erhitzt. Nachdem die Ameisensäure abdestillirt war, entwickelte sich Kohlenoxyd in solcher Menge, dass längere Zeit am Halse der Retorte die blaue Flamme erhalten werden konnte. Alsdann destillirte die ursprüngliche Base bei $275\text{--}285^\circ$ und in der Retorte blieb ziemlich viel Kohle zurück, die den deutlichen Geruch nach Ammoniak und Blausäure vielleicht gebildeten und wieder zersetzten Isonitrilen verdankt. Nach mehrmaliger Destillation ging die Base bei $275\text{--}280^\circ$ über, der Schmelzpunkt war noch ziemlich schlecht, die leicht zersetzliche Base ist durch Umkrystallisiren schwer zu reinigen, ich benutzte daher die durch Destillation gereinigte Base zu einer Stickstoffbestimmung. 25.47 pCt. N wurden erhalten, die Formel $C_6H_4(NH_2)_2$ verlangt 25.98 pCt. Die gefundene Differenz hat entschieden ihren Grund in der Unreinheit der angewendeten Base, doch zeigt der Stickstoffgehalt deutlich, dass bei der Behandlung des Metaphenyldiamin mit Ameisensäure kein anderer Körper entstanden war.

Das Paraphenyldiamin wurde aus Paranitrilin vom Schmelzpunkt 146° dargestellt. Das erhaltene Diamin schmolz bei $137\text{--}138^\circ$ und destillirte bei $267\text{--}270^\circ$. Nach dem Abdestilliren der im Ueberschuss angewendeten Ameisensäure entwickelte sich auch hier wieder so viel Kohlenoxyd, dass die blaue Flamme lange brannte. Die grösste Menge der Base destillirte bei 270° . Wie bei der Metabase blieb auch hier nach Ammoniak und Blausäure riechende Kohle in der Retorte zurück. Die erhaltene Base wurde noch zweimal destillirt und aus Toluol umkrystallisirt. Die so gereinigte Base schmolz bei $139\text{--}140^\circ$ und gab 26.17 pCt. N statt 25.98 pCt. N, die der Formel $C_6H_4(NH_2)_2$ entsprechen.

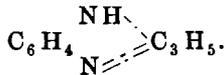
Ein Theil des mit Ameisensäure behandelten Paraphenyldiamin wurde nicht abdestillirt, sondern die gebildete Formoverbindung zu reinigen gesucht. Nur schlecht aussehende Krystalle wurden erhalten, wenn die Lösung in verdünnter Ameisensäure sehr langsam verdunstete, bei dem langen Stehen zersetzte sich ein Theil der Verbindung. Reiner wird der Körper erhalten, wenn man denselben durch längeres Kochen in verdünnter Ameisensäure löst, und die so erhaltene heisse gesättigte Lösung erkalten lässt. Der Körper scheidet sich dann als

schwach violett gefärbte Masse aus, in der ich selbst unter dem Mikroskope keine Krystalle erkennen konnte. Der Körper schmolz gut bei 203.5—204° und die Analyse gab auf die Formel $C_6H_4(NHCOH)_2$, stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	58.29 pCt.	58.50 pCt.
H	5.01 -	4.88 -

Entsprechend dem Methenylphenylendiamin stellte ich auch ein Propenylphenylendiamin dar, durch Erhitzen von Orthophenylendiamin mit Propionsäure vom Siedepunkt 138—140°. Sehr weit über 360° siedet auch dieser Körper nicht, er wurde bei der ersten Destillation fast rein in nahezu theoretischer Menge erhalten. Gereinigt wird der Körper am besten durch Umkrystallisiren aus Wasser. Unangenehm ist nur, dass er mit Wasserdämpfen flüchtig ist, aus den Mutterlaugen, also am besten als salzsaures Salz gewonnen wird. Der Körper krystallisirt aus Wasser in sehr dünnen Blättchen, in Alkohol und Aether ist er so leicht löslich, dass er erst aus syrupdicken Lösungen erstarrt. Messbare Krystalle wurden nicht erhalten.

Auch dieser Körper zeigt basische Eigenschaften; er löst sich leicht in Salzsäure und wird durch Ammoniak wieder gefällt. Die reine Base schmilzt bei 168.5—169°. Die Analysen bestätigten die Formel



	Gefunden	Berechnet
C	73.61 pCt.	73.91 pCt.
H	7.06 -	6.86 -
N	19.42 -	19.23 -

Die meisten Salze sind sehr leicht löslich; Krystalle des schwefelsauren Salzes erhielt ich erst nach Monate langem Stehen. Auch das salzsaure Salz krystallisirt erst aus der syrupdicken Lösung. Eine Chlorbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes gab 19.34 pCt. Cl, die Formel $C_6H_4N_2HC_3H_5$, HCl verlangt 19.42 pCt. Cl. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser oder besser aus verdünnter Salzsäure in schön rothgelben, zur Messung kaum geeigneten Krystallen. Dieselben enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, das sie in trockener Luft verlieren. Der Formel $(C_6H_4N_2HC_3H_5, HCl)_2 PtCl_4$ entsprechend ergaben die Analysen folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Pt	27.81 pCt.	28.00 pCt.
C	31.05 -	30.67 -
H	3.25 -	3.13 -

Nur das prikrinsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. aus heissem Wasser krystallisirt es ohne Krystallwasser in schönen, gelben Nadeln, deren Analyse

C 47.74 pCt.

H 3.55 -

ergab. Der Formel $C_6H_4N_2HC_3H_5 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$ entsprechen

C 47.97 pCt.

H 3.47 -

Ich bin nun damit beschäftigt, von den schönen, beständigen Derivaten des Orthophenylendiamin durch Erhitzen mit Jodäthyl die Aethylverbindungen darzustellen und gedenke auch andere Diamine in ähnlicher Weise zu untersuchen.

Am Schlusse dieser Abhandlung fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Ladenburg meinen Dank auszusprechen für die vielseitige lebenswürdige Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Theil werden liess.

Kiel, 16. April 1878.

207. Hugo Schiff: Aldehydderivate von Aminen und Harnstoffen.

(Eingegangen am 24. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit dem Jahre 1864 bin ich zu wiederholten Malen auf aldehydische Derivate organischer Basen zurückgekommen und ausser drei längeren Abhandlungen in den Annalen der Chemie Suppl. III, p. 343, Bd. 140, p. 92 und 150, p. 193, bot sich mir öfters in anderen Abhandlungen Gelegenheit Einzelnes über derartige Verbindungen nachzutragen. In den meisten Fällen entspricht die Reaktion dem Schema: $C_nH_m(NH_2)_x + (R \cdot CHO)_x = xH_2O + C_nH_m(N=CHR)_x$.

Die sehr leicht und fast stets schon bei mittlerer Temperatur erfolgende Umsetzung entspricht ferner den Formelgewichten mit solcher Genauigkeit, dass ich erstere zur volumetrischen Bestimmung des typischen Wasserstoffs in basischen Aminen vorschlagen könnte (Ann. 159, p. 158). — Derivate aus Metatoluylendiamin und Benzaldehyd, Oenanthol und Salicylaldehyd, von einer Zusammensetzung wie sie A. Ladenburg für Derivate des Orthotoluylendiamins im vorigen Jahr (diese Berichte X, S. 1126) als neu ausgab (ausführlicher, diese Berichte XI, S. 590) finden sich bereits in den oben angeführten Veröffentlichungen beschrieben. Es ist auch bereits angegeben worden, dass zu derartigen Reaktionen in einzelnen Fällen auch Salze oder Bisulfitverbindungen der Basen angewandt werden können.

Im Laufe der letzten zehn Jahre habe ich mich öfters aufs Neue mit dieser Reaktion beschäftigt. Mittelst Anwendung auf andere Gruppen von Basen und von Aldehyden habe ich dieser Reaktion