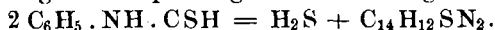
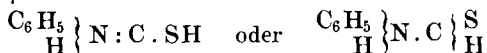


Die Bildung des Körpers ergibt sich aus folgender Gleichung:

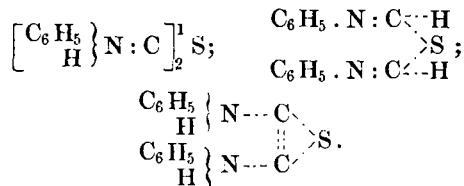


Die Constitution der Verbindung ist unsicher, um so mehr, als die Formel des Thioformanilids selber nicht zweifellos feststeht; man kann letzteres:



formuliren.

Hofmann¹⁾ entscheidet sich für die erstere Formel wegen der Löslichkeit der Substanz in Alkali und ihrer Bildung aus Schwefelwasserstoff und Isocyanphenyl. Die zweite Formel stützt sich auf die Bildung des Anilids aus dem Formanilid $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N} \cdot \text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right.$ und aus dem Diphenylmethenyldiamin²⁾. Je nachdem man der einen oder der anderen Anschauung huldigt, ergibt sich für die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NS}_2$ eine der folgenden Constitutionen:



Ich hoffe, diese Fragen aufklären zu können durch weitere Versuche mit dem Thiacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{CH}_3$, dessen Constitution mit Sicherheit bekannt ist.

44. Adolf Baeyer und Ludwig Landsberg: Ueber Synthesen mittelst des Phenylacetylen und seiner Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

In unserer neulichen Mittheilung³⁾ haben wir einer Substanz Erwähnung gethan, die wir aus den Kupferverbindungen des Orthonitrophenylacetylen und des Acetessigesters dargestellt haben. Wir haben inzwischen einige weitere Versuche mit diesem Körper gemacht und theilen heute schon die bis jetzt erhaltenen Resultate mit, da der eine von uns verhindert ist, die Untersuchung weiter fortzusetzen.

1) Diese Berichte X, 1095; XI, 338.

2) Bernthsen, *ibid.* X, 1241.

3) Diese Berichte XV, 57.

Die Darstellung des Körpers geschieht auf folgende Weise. Die Kupferverbindungen des Orthonitrophenylacetylen und des Acetessigesters werden möglichst innig gemischt und nach der früher angegebenen Methode mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung behandelt. Nach Beendigung der Oxydation wird die Reaktionsmasse getrocknet und mit Chloroform extrahirt. Aus dem Chloroform krystallisirt beim Erkalten sowie beim weiteren Eindampfen Dinitrodiphenyldiacetylen heraus; in der letzten Mutterlauge befindet sich der neue Körper. Derselbe wird nach dem Verdunsten des Chloroforms wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt und mit Thierkohle gereinigt. Nach drei- bis viermaliger Krystallisation erhält man die Substanz rein. Dieselbe erscheint dann in gelben, mikroskopischen Nadelchen, die gewöhnlich zu Warzen vereinigt sind.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist eine sehr geringe. Aus je 20 g Nitrophenylacetylen und Acetessigesters wurde nur 1½ g reines Produkt erhalten. Eine etwas bessere Ausbeute scheint man zu bekommen, wenn man die beiden Substanzen zusammen in warmer wässriger Lösung mit einem Gemisch von ammoniakalischer Kupferchlorür- und Kupferchloridlösung fällt. Doch ist hierbei die zur Lösung des Nitrophenylacetylen erforderliche grosse Wassermenge sehr unbequem.

Der neue Körper ist in Chloroform leicht, in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich. Beim Erhitzen im Kapillarrohr zersetzt er sich plötzlich bei etwa 165°, ohne dabei eigentlich zu schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol entsteht kein Indoin. Man kann vermittelst dieser Reaction leicht die Abwesenheit von Dinitrodiphenyldiacetylen in der Substanz und somit die Reinheit derselben nachweisen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0.1408 g gaben 0.0415 g Wasser und 0.3365 g Kohlensäure

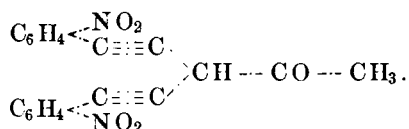
II. 0.2155 g » 16.5 ccm Stickstoff bei 731 mm B. u. 13°,
woraus sich 0.0188 g Stickstoff berechnet.

Aus diesen Daten ergeben sich 65.2 pCt. Kohlenstoff, 3.27 pCt. Wasserstoff und 8.73 pCt. Stickstoff. Die weiter unten zu diskutirende Formel $C_{19}H_{12}N_2O_5$ erfordert 65.5 pCt. Kohlenstoff, 3.4 pCt. Wasserstoff und 8.05 pCt. Stickstoff.

Wird die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben und dazu rauchende Schwefelsäure gesetzt, so entsteht bald eine dunkelbraunrothe Lösung, aus der sich beim Eintragen in Wasser ein Körper in rothen Flocken abscheidet. Derselbe lässt sich aus Chloroform krystallisirt erhalten, löst sich auch in Alkohol und Aether leicht auf, zeigt aber grosse Neigung zum Verschmieren. Er besitzt ähnliche Eigenschaften wie die früher beschriebene, aus Orthononitrodiphenyldiacetylen erhaltene zur Isatogengruppe gehörige Substanz. Bei der

Reduktion mit Schwefelammon konnte kein gut charakterisirtes Produkt erhalten werden. Zinkstaub entfärbt die Lösung des Körpers in Eisessig; beim Stehen an der Luft wird dieselbe indessen alsbald wieder roth gefärbt. Dagegen entsteht beim Erhitzen des Körpers mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub eine hellrothe Lösung, aus der sich beim Eintragen in Wasser ein farbloser, fester Körper abscheidet. Derselbe konnte der erhaltenen geringen Menge wegen noch nicht näher untersucht werden.

Ueber die Zusammensetzung der Substanz können wir einstweilen nur Vermuthungen aussprechen. Wahrscheinlich ist dieselbe entstanden durch Zusammentreten von einem Molekül Acetessigester mit zwei Molekülen Nitrophenylacetylen unter Abspaltung der Carboxylgruppe des Acetessigesters. Für die Ketonatur des Körpers spricht der Umstand, dass beim Behandeln desselben mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge die Entstehung einer Säure nicht zu beobachten war. Die Constitution des Körpers lässt sich vielleicht durch folgende Formel ausdrücken:



Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure müsste daraus ein Körper entstehen, der zweimal die Isatogengruppe enthält, der aber nicht im Stande ist, Indigo zu liefern, weil die beiden Isatogruppen durch ein Kohlenstoffatom getrennt sind.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass wir eine Reihe von Versuchen angestellt haben, um aus der Silberverbindung des Ortho-nitrophenylacetylen durch Behandeln mit Jodäthyl ein Aethylnitrophenylacetylen zu erhalten. Dies ist indessen nicht gelungen; es wird immer Nitrophenylacetylen zurückerhalten, und es war uns nicht möglich, einen Körper von obiger Zusammensetzung nachzuweisen.

45. P. Foerster: Zur Identitätsfrage der Farbstoffe der chinesischen Gelbbeeren, der Kapern und der Raute mit dem Quercitrin und Quercetin.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Nachdem von Liebermann und Hörmann¹⁾ und Liebermann und Hamburger²⁾ die Farbstoffe der persischen Gelbbeeren und des

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 299,

²⁾ Diese Berichte XII, 1178.