

metalle glichen. Es war schwer zu entscheiden, ob hier nur verzerrte Oktaëder vorlagen oder vielmehr quadratische oder rhombische Krystalle; von oktaëderartigem Habitus, zeigten sich an den Enden der langen Axe Zuspitzungen, ferner Pyramiden zweiter Ordnung und auch die entsprechenden Prismenflächen. Die Farbe war eine schöne hellhimbeerrothe bis dunkelrosaroth, am ehesten mit Rhodiumsalzen zu vergleichen, obgleich ich diese Form noch niemals bei den mir sonst wohlbekannten Rhodiumsalzsalzen beobachtet habe, welche gewöhnlich entweder in den zwei Formen der Salze erster und zweiter Reihe vorkommen, oder, wie ich gezeigt, noch in jenen schönen rosarothenen sechs- und dreieckigen Platten, namentlich wenn noch Eisen in der Mutterlauge vorhanden ist. Dass hier keine Ruthenium, sondern wahrscheinlich eine eigenthümliche Rhodiumeisenverbindung vorlag, zeigte die Einwirkung von Ammoniak, welches keine Spur eines schwarzen Niederschlages gab, sondern eine hellgelbliche Flüssigkeit und eine Menge von Eisenoxydhydrat. Letzteres ist nicht uninteressant, und zeigt wieder, welche merkwürdigen constanten Verbindungen dieses Metalls mit einigen der Platinmetalle unter Umständen bestehen können, unter welchen Reagentien z. B. wie Schwefelammonium oder Ammoniak in der Kälte, wie vorhin gezeigt, das Eisen als solches nicht erkennen lassen. Ob hier noch ein unbekanntes Metall ausser den bis jetzt bekannten Platinmetallen, oder die Gegenwart gewisser Mengen von Eisen namentlich in einer bisher noch unaufgeklärten Verbindungsform mit den edlen Metallen es ist, welches die Reaktionen so erschwerend complicirt, oder ob endlich nur die verschiedenen Verhältnisse, in denen die Platinmetalle miteinander gemengt und möglicherweise eng verbunden sind, jedesmal entsprechende Modificationen des qualitativen Verhaltens bedingen, kann nur ein tiefeingehendes Studium mit unverhältnissmässig mehr Material lehren.

St. Petersburg, im Mai 1883.

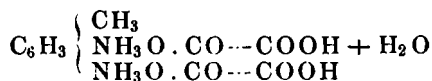
Laboratorium der Kaiserlichen Ingenieur-Academie.

## 290. O. Hinsberg: Ueber einige Derivate der Anhydroamido-oxalytoluidsäure.

(Eingegangen am 17. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe vor einiger Zeit in diesen Berichten XV, 2690 die Anhydroamidooxalytoluidsäure beschrieben, welche durch Reduktion der *m-p*-Nitrooxalytoluidsäure, sowie des *m-p*-Nitrooxalytoluidids entsteht; ich habe seitdem einige neue Beobachtungen über die Säure gemacht, sowie einige Derivate derselben dargestellt, welche im Folgenden be-

schrieben werden sollen. Die Säure entsteht, ausser auf den oben-erwähnten Wegen noch durch Erhitzen des sauren oxalsauren Diamidotoluols auf ca. 160°, sowie beim Kochen desselben mit Eisessig. Diesem Salze, welches durch überschüssige Oxalsäure aus der ätherischen Lösung des Diamidotoluols gefällt wird, kommt in lufttrockenem Zustande die Formel



zu.

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	56.3	56.7 pCt.

Seine Umwandlung in die Anhydrosäure geht ganz glatt vor sich unter Entwicklung von CO und CO<sub>2</sub>. Man erhält beinahe die theoretische Ausbeute.

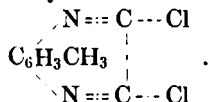
Das Silbersalz der Anhydrosäure enthält zwei Atome Silber, es ist wie die anderen Salze ziemlich unbeständig, weswegen die Silberbestimmungen zu niedrig ausfielen.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3 (\text{C}_2\text{O}_2\text{Ag}_2)$		I.	II.
Ag	56.80	53.51	53.54 pCt.

Die Versuche durch Einwirkung von Jodmethyl, Benzylchlorid und Benzoylchlorid auf die Anhydrosäure oder ihre Salze Derivate derselben zu erhalten, schlugen sämtlich fehl.

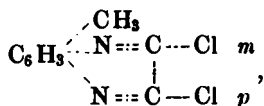
Entweder wirkten diese Körper gar nicht ein oder es entstanden — bei hoher Temperatur — schmierige Massen, welche nicht zur Untersuchung einluden. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von PCl<sub>5</sub> ein gut charakterisiertes Derivat.

Chlorid der Anhydroamidooxotoluolsäure,



Die getrocknete Säure wurde mit 2 Molekülen PCl<sub>5</sub> gemengt und in einer Retorte im Oelbade erwärmt. Bei ca. 180° schmilzt die feste Masse zu einer braunen Flüssigkeit und es entweicht viel Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Die Temperatur wurde so lange auf 160—180° gehalten, bis die Entwicklung von HCl und POCl<sub>3</sub> aufhörte, beim Erkalten erstarrte die zurückbleibende Flüssigkeit zu einer strahligh krystallinischen Masse. Das Rohprodukt wurde gereinigt durch Krystallisiren aus Chloroform, Alkohol und Petroleum-

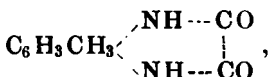
äther. Man erhält auf diese Weise schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115°, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform und Aether sind. Die Analyse ergab der Formel,



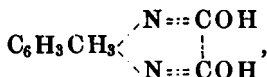
entsprechende folgende Daten:

	Berechnet	Gefunden
Cl	33.33	32.93 pCt.
C	50.70	51.30 »
H	2.82	3.08 »
N	13.15	12.73 »

Da ein Körper von dieser Constitution sowohl aus dem Oxamid,



wie aus dem Lactim,



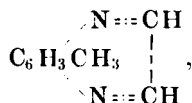
durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  entstehen muss, so wirft er vor der Hand kein Licht auf die Constitution des Ausgangskörpers.

Das Chlorid wird durch Kochen mit Wasser, verdünnter Natronlauge und wässrigem sowie alkoholischem Ammoniak nicht alterirt; auch Silbernitrat, sowie Silberoxyd sind ohne Einwirkung auf die kochende alkoholische Lösung des Körpers. Alkoholische Kalilauge lässt zunächst einen bei 40° schmelzenden neutralen Körper entstehen, der noch Chlor enthält; erst bei langem Kochen mit concentrirter Lauge entsteht eine chlorfreie Substanz und zwar wird Anhydrosäure regenerirt. Auch diese Umsetzung ist wohl nicht beweisend für die Constitution der Anhydrosäure, da Imidchloride beim Behandeln mit Wasser oder Alkalien sowohl in Säureamide, wie in Hydroxylderivate übergehen können (Beispiel: die Imidchloride Wallach's und  $\alpha$ -Chlorchinolin).

Bei der gelinden Reduktion des Chlorids in wasserfreien Lösungen z. B. mit Zink und Eisessig oder Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig entstehen tiefblaue Lösungen; ein Theil des Reduktionsproduktes fällt in schwarzen Flocken aus, die sich in Aceton ebenfalls mit schön blauer Farbe lösen. Die Reaktion erinnert lebhaft an die Indigobildung aus Isatinchlorid. Ungleich dem Indigo ist der hier entstehende Farbstoff aber unbeständig und setzt sich mit Wasser sofort unter Bildung einer weissen neutralen Verbindung um,

welche beim Behandeln mit Zink und Eisessig wieder in den Farbstoff übergeht.

Meine Versuche durch weitere Reduktion des Chlorids zu der interessanten Base,



welche mit dem von Richter'schen Cinnolin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \equiv \text{CH} \\ \text{N} \equiv \text{N} \end{array} \right\rangle$ <sup>1)</sup>, isomer ist, zu gelangen, führten bis jetzt nicht zu dem gewünschten Resultate. Bei der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Chlorids entsteht eine feste Verbindung von neutralem Charakter. Eisessig und Jodwasserstoffsäure bewirken bei 200° nur die Bildung braungefärbter Harze.

Ich werde meine Bemühungen in dieser Richtung fortsetzen und gedenke auch die Oxalsäurederivate des *m*- und *p*-Diamidobenzols einer Untersuchung zu unterziehen.

Freiburg i. B., Universitätslaboratorium.

## 291. Jean Krutwig und Alb. Cochetoux: Eisenbestimmung mittelst Permanganatlösung in salzsaurer Lösung.

(Eingegangen am 17. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der nachtheilige Einfluss der Salzsäure bei der Titration eisenoxydulhaltiger Lösungen mittelst des Margueritte'schen Verfahrens wurde erst im Jahre 1861 von Löwenthal und Lenssen hervorgehoben. Die Wichtigkeit der Methode veranlasste Fresenius und Andere, Mittel nachzusuchen, die störende Wirkung der Salzsäure zu beseitigen.

Vor kurzer Zeit noch erschien in diesen Berichten<sup>2)</sup> eine Abhandlung von Clemens Zimmermann über denselben Gegenstand. Derselbe empfiehlt der Salzsäurelösung Mangansulfat hinzuzufügen. Letztere Vorschrift haben wir bei vielen Eisenerzbestimmungen angewandt und auch, wie angegeben, genaue Resultate erzielt, so dass wir den Gebrauch von Mangansulfat nur empfehlen können. Es schien uns aber auffallend, dass frühere von uns angestellte Eisenbestimmungen ebenfalls analytisch richtige Zahlen gaben und wir glauben den Grund

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 677.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 779.