

durch eine Täuschung veranlasst sein könnte, doch werde ich weiterhin untersuchen, ob nascirender Sauerstoff im Stande ist, den Stickstoff der Luft unter günstigen Verhältnissen zu oxydiren. Die Verdächtigung, welche Traube gegen meine betreffenden Angaben ausgesprochen hat, ergaben sich als ganz hinfällig. Diese Versuche sind bereits längere Zeit vor dem Erscheinen seiner letzten Mittheilung ausgeführt.

Traube hat sich der, wie ich glaube, zuerst von mir ausgesprochenen Ansicht¹⁾, dass H_2O_2 durch Reduktion des indifferenten Sauerstoffs entstehe, angeschlossen und er hat darin wohl recht, dass es bei der Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf den Sauerstoff der Luft zuerst gebildet wird, wenn leicht oxydable Stoffe gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen zugegen sind, es ist aber hierbei die Quantität des Wasserstoffhyperoxyds nie reichlich, kann nicht reichlich sein und muss beim Vorhandensein oxydabler Stoffe durch den weiterhin freiwerdenden Wasserstoff ebenso wie der indifferente Sauerstoff selbst zersetzt und zu Oxydationen verwendet werden, wie die geschilderten Versuche beweisen. Die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds ist die höchste Oxydation des Wasserstoffs und sie erläutert ebenso wie die Oxydation der Indigosulfosäure und die Bildung der salpetrigen Säure nach den oben beschriebenen Versuchen die Richtigkeit meines Ausspruchs, dass der Wasserstoff im status nascendi dem indifferenten Sauerstoff zu kräftiger Oxydation die Befähigung verleiht, ihn activ macht.

Strassburg, 20. Juli 1883.

354. C. Böttinger: Zur Kenntniss der Anilbrenztraubensäure.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Einige Erfahrungen, welche ich über die Bildung und das Verhalten der Anilbrenztraubensäure gegen Brom gesammelt habe, dürften vielleicht der Mittheilung werth sein.

Was die Bildung der Anilbrenztraubensäure anbelangt, so drückte ich mich über dieselbe Jahrgang X dieser Berichte S. 821 in der Weise aus, »dass bei der Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure ein Kampf zwischen den durch die Namen Säure und Keton ausgedrückten Eigenschaften stattfindet, in dessen Verlauf sich die bindende Kraft der

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. 2, S. 25.

Letzteren als die Mächtigere ausweist.« Der so definirte Vorgang lässt sich experimentell verfolgen. Zu dem Ende wird in Chloroform aufgelöstes Anilin allmählich zu Brenztraubensäure gebracht, welche in Chloroform theilweise gelöst ist und theilweise darauf schwimmt. Man schüttelt fortwährend um. Nach einiger Zeit ist das Chloroform mit Blasen (Wasser) durchsetzt und durch erzeugte Anilbrenztraubensäure intensiv gelb geworden; zugleich scheidet es ein schön krystallisiertes, farbloses Salz ab, welches brenztraubensaures Anilin ist. Das Salz färbt sich an der Luft allmählich gelb und löst sich nicht in kaltem Wasser. Von sehr verdünnter Natronlauge wird es unter Abspaltung von Anilin vollständig zerlegt. Das Salz löst sich in heissem Wasser unter Umwandlung, denn Natronlauge spaltet jetzt kein Anilin mehr ab. Kaltes Barytwasser färbt das Salz sofort intensiv gelb und löst es beim Zerreiben, ohne Anilin abzuspalten, unter geringfügiger Schmierbildung auf.

Noch anschaulicher lässt sich die Umwandlung des brenztraubensauren Anilins in Anilbrenztraubensäure in folgender Weise verfolgen. Wird ein ccm Anilin aus einer Pipette zu der ätherischen Lösung von einem ccm Brenztraubensäure getropfelt, so erzeugt jeder einfallende Tropfen eine schneeweiße krystallinische Fällung, welche aber rasch und sofort beim Umschütteln der Flüssigkeit wieder verschwindet. Die Flüssigkeit färbt sich gelb. Sobald $\frac{1}{3}$ ccm Anilin eingetragen ist, trübt sich die Lösung nur noch vorübergehend weisslich und scheidet intensiv gelbe Oeltropfen ab, deren Menge sich mit dem Zusatz von Anilin vermehrt. Die von der ätherischen Lösung der Anilbrenztraubensäure getrennte ölige Abscheidung erstarrt in Berührung mit Wasser und erwies sich als anilbrenztraubensaures Anilin. Diese Substanz ist von mir früher schon gewonnen (diese Berichte X, 818) aber nicht weiter charakterisirt worden.

Die Anilbrenztraubensäure condensirt sich mit Wasser in Berührung zu Aniluvitoninsäure¹⁾ u. s. w. Sie oder ihr Anilinsalz zersetzen sich aber auch bei längerem Aufbewahren in geschlossenen Gefässen. Es entstehen schwärzliche pulvrige oder zusammengebackne Massen, aus welchen sich mittelst Salzsäure das Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure isoliren lässt. Diese Massen sind stets mit zahllosen rothgelben, würfelförmig abgestumpften Tetraëdern durchsetzt, deren mechanischer Isolirung, ihrer Kleinheit wegen, Schwierigkeiten entgegenstehen. Die Substanz gleicht äusserlich dem Isatin, besitzt aber andere Eigenschaften und giebt mit Thiophen nicht die bekannte Reaction. Auf ihre Bildung machte ich Hrn. Prof. A. Baeyer bereits vor drei Jahren aufmerksam.

¹⁾ Die Aniluvitoninsäure lässt sich leicht bromiren. Die gebromte Substanz liefert ein im Wasser ziemlich schwer lösliches, schön krystallisirendes Bromhydrat.

Gebromte Anilbrenztraubensäure.

Die Neigung der Anilbrenztraubensäure zu innerer Condensation erregte die Begierde das Verhalten gebromter Derivate in dieser Hinsicht kennen zu lernen. Meine Versuche Anilin mit Bibrombrenztraubensäure zu combiniren hatten mich zu einem krystallisirten Körper geführt, dessen Studium aber aus Mangel an Zeit unterbleiben musste. Die folgenden Angaben beschränken sich daher auf die gebromte Anilbrenztraubensäure.

Die Bromirung erfolgt am besten so, dass man in Chloroform gelöstes Brom zur Lösung der Anilbrenztraubensäure in Chloroform ganz allmählich fügt mit der Vorsicht, dass mit dem neuen Zusatz von Brom gewartet wird bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Aber auch bei Innehaltung aller Vorsichtsmassregeln lässt sich eine geringe Verschmierung des in winzigen Nadeln krystallisirenden Produktes nicht vermeiden. Da die Substanz nicht unzersetzt umkrystallisirt, daher nicht analysenrein erhalten werden konnte, so begnüge ich mich mit der Angabe ihrer Eigenschaften, was zulässig ist, da ihr Gefüge aus ihren Zersetzungen erschlossen werden kann.

Die gebromte Anilbrenztraubensäure löst sich schwer in Chloroform, nicht in Wasser, Schwefelkohlenstoff oder Aether, wenig in Essigäther, leicht in Anilin, Aceton und in Alkohol. Sie löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, Barytwasser und in Ammoniak; die ammoniakalische Lösung wird nicht von Chlorcalcium, Chlorbaryum gefällt, sie giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, einen ebenso gefärbten, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag mit essigsaurem Blei. Der Körper löst sich in Salzsäure, in Salpetersäure mit rothgelber Farbe. Seine Lösung in concentrirter Bromwasserstoffsäure scheidet im concentrirten Zustande weisse, weiche, glänzende Blätter ab, welche an Wasser Bromwasserstoff abgeben. Werden dieselben mit Kalkhydrat enthaltendem Aetzkalk erhitzt, so gehen mit dem Wasser basische Körper über, welche vorwiegend aus Anilin bestehen, zum Theil aber dem Chinolin nahe stehen, dessen intensiven nicht zu verkennenden Geruch die höher siedenden Theile besitzen. Ausserdem enthalten dieselben wenig einer in Wasser unlöslichen festen Substanz, welche gleichfalls intensiv nach Chinolin riecht. Die Analyse des Platindoppelsalzes der vorwiegend aus Anilin bestehenden Basen führe ich an.

0.2225 g Substanz lieferten 0.0703 g Platin, entspr. 31.6 pCt. Platin.

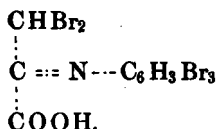
Anilinplatinchlorid verlangt 32.8 pCt. Platin.

Wie ich erwähnte, löst sich die gebromte Anilbrenztraubensäure in Alkohol auf, aber dieser Lösung folgt alsbald Zersetzung. Schüttelt man vorsichtig etwas absoluten Alkohol auf die im Becherglase befindliche Substanz und rührt um, so tritt namhafte Erhitzung ein —

die beinahe flüssige Masse erstarrt plötzlich zu einem fast trockenen Brei. Digerirt man denselben mit heissem Alkohol, so fällt sofort eine Substanz auf, welche sich in demselben sehr schwer löst. Dieselbe krystallisirt in zolllangen, farblosen Nadeln, welche an den Enden abgerundet sind, sich nicht in Wasser oder Alkalien, nicht gerade leicht in concentrirter, heisser Salzsäure lösen. Der Körper schmilzt bei 120°, ist unzersetzt destillirbar und wie die Analyse bestätigte, identisch mit Tribromanilin.

0.4067 g Substanz lieferten 0.6925 g Ag Br, entspr. 72.51 pCt. Brom. Tribromanilin verlangt 72.7 pCt. Brom.

Ueber die anderen Zersetzungsprodukte der gebromten Anilbrenztraubensäure giebt deren Destillation für sich oder mit Wasser Aufschluss. Es entweichen nämlich Kohlensäure und ein durchdringend riechendes Oel, welches die oberen Schleimhäute der Nase heftig afficirt, zu Thränen reizt und sich bei längerem Stehen mit Wasser in lange Nadeln umwandelt, also die Eigenschaften des Dibromaldehyds besitzt, Tribromanilin bleibt zurück. Die gebromte Anilbrenztraubensäure spaltet sich also mit Wasser in Tribromanilin, Dibromaldehyd und Kohlensäure, besitzt demzufolge die Constitution:



Auffallend ist, dass sie sich mit Bromwasserstoff zu einem wahren Salz zu verbinden scheint, während Tribromanilin neutral ist.

Worms a./Rh., den 27. Juli 1883.

355. C. Liebermann: Zur Zersetzung des Rosanilins mit Wasser.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Seitdem ich die stickstofffreie Substanz, welche ich durch Erhitzen von Fuchsin mit Wasser auf 270° erhalten hatte¹⁾, in Folge von Graebe und Caro's Versuchen über die Rosolsäure als Dioxybenzophenon genauer charakterisirt hatte²⁾, schien es mir wahrscheinlich, dass auch die gleichzeitig mit dem Dioxybenzophenon entstehenden beiden stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte des Rosanilins nicht mehr von einem Molekül von 20 Atomen Kohlenstoff, sondern vom Benzo-

¹⁾ Diese Berichte V, 114.

²⁾ Diese Berichte XI, 1434.