

249. C. Böttinger: Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinuer.)

Vor mehreren Jahren theilte ich¹⁾ mit, dass Anilin und Brenztraubensäure heftig auf einander einwirken und dass Kohlensäure entweicht, berichtete aber, abgelenkt von anderen Beobachtungen, nichts über das bei dieser Reaktion entstehende Produkt. Herr Professor Ad. Baeyer theilte mir nun vor etlichen Wochen mit, dass Herr M. J. Lazarus beim Studium dieser Reaktion einen krystallisirten Körper gefunden habe und stellte mir die gewonnenen Resultate zur Verfügung. Da mir meine Berufsgeschäfte wenig Zeit übrig lassen, so bedauere ich dieselben der Gesellschaft in nur etwas ergänzter Form vorlegen zu können.

Ein Theil Brenztraubensäure und 5—6 Theile Anilin werden etwa 20 Minuten, d. h. bis zum Aufhören der Kohlensäure- und sichtbaren Wasserentwicklung mit einander erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit in abgekühlte, stark verdünnte Salzsäure eingetragen, worauf sich ein gelblich weisser Niederschlag abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt, zunächst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und hernach aus einem Gemisch von Aetheralkohol umkrystallisirt. Aus dieser Lösung scheidet sich ein Körper ab, welcher feine Nadeln bildet und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bleibt indessen gelöst und trocknet schliesslich mit dem Verdunsten des Lösungsmittels zu einer zähen Masse aus, der ich durch dreimal wiederholtes Behandeln mit sehr verdünntem heissem Alkohol noch eine gewisse Menge des vorhin erwähnten krystallisirten Körpers, in allerdings stark verunreinigter Form, zu entziehen vermochte. Der Rückstand bildet schliesslich eine zähe, bräunliche Masse, in welcher

¹⁾ Diese Berichte X, 363. Ich erwähnte, diese Berichte XI, 1878, dass die Glyoxylsäure so heftig auf Anilin einwirken, dass Kohlensäure, Wasser und Anilin entweichen. Das Produkt dieser Reaktion wurde bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung mit Wasser gekocht und bildete dann eine bräunliche Masse, welche zweifelsohne in naher Beziehung zu einer Substanz von der Zusammensetzung: $C_{14}H_{14}N_2$ steht, da die Analyse den bedeutenden Kohlenstoffgehalt der Substanz darthat. 0.2003 g Substanz lieferten 0.5954 g Kohlensäure und 0.1207 g Wasser, entsprechend 81.1 pCt. Kohlenstoff und 6.72 pCt. Wasserstoff. — Siehe G. Schultz, diese Berichte XVI, 2600 und B. Tollens, über Anhydroformaldehydanilin, diese Berichte XVII, 657. Ich bemerke, dass ich den Körper schon vor Jahren gewonnen und analysirt habe, weil ich ihn nicht krystallisirt erhielt, nicht darüber berichtete. Seine Eigenschaften sind sonst in Uebereinstimmung mit den von Tollens angegebenen.

noch Krystallnadeln des vorhin erwähnten Körpers eingebettet sind, wie die Beobachtung mit der Loupe erkennen lässt, und schmilzt schon beim Einstellen in den Trockenschrank (Wasserbad).

Die Ausbeute an reinem krystallisirten Körper ist sehr gering. Derselbe scheidet sich aus Alkohol in weissen Rosetten aus, welche von einzeln, farblosen Nadeln zusammengesetzt werden. Aus verdünntem Alkohol scheiden sich isolirte, nachenförmige, farblose, durchsichtige Nadeln aus. Der Körper schmilzt bei 194—195^o und destillirt, wenn er in kleinen Mengen erhitzt wird, ohne Zersetzung. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Veränderung; beim Erwärmen der Flüssigkeit zersetzt er sich, indem neben wenig Anilin, Sulfosäuren entstehen. Der Körper löst sich zunächst in concentrirter Salzsäure, besonders wenn diese mit etwas Alkohol versetzt worden ist; den man nachher verjagt; die salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen gelblich weissen, in Alkohol löslichen Niederschlag und wird auch von Platinchlorid gefällt. Wird der Körper mit Alkohol und concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150^o erhitzt, so entsteht Anilin, welches theilweise alkylirt ist. Der Alkohol verwandelt sich in Aether. Die Röhre öffnet sich mit starkem Druck, aber es entweicht nur ein mit grüner Flamme brennendes Gas. Schüttelt man den Röhreninhalt mit Aether aus und verdunstet diesen, so gewinnt man einen in Wasser nicht löslichen, flüssigen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, ätherisch und zugleich etwas stechend riechenden Körper, welcher von Bichromat und Schwefelsäure zunächst zu Aldehyd, dann zu Essigsäure oxydirt wird.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

0.1445 g Substanz lieferten 0.389 g Kohlensäure und 0.091 g Wasser, entsprechend 73.41 pCt. Kohlenstoff und 6.99 pCt. Wasserstoff.

0.154 g Substanz lieferten 0.4155 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser, entsprechend 73.51 pCt. Kohlenstoff und 7.10 pCt. Wasserstoff.

0.1275 g Substanz lieferten 0.3442 g Kohlensäure und 0.0796 g Wasser, entsprechend 73.6 pCt. Kohlenstoff und 6.9 pCt. Wasserstoff.

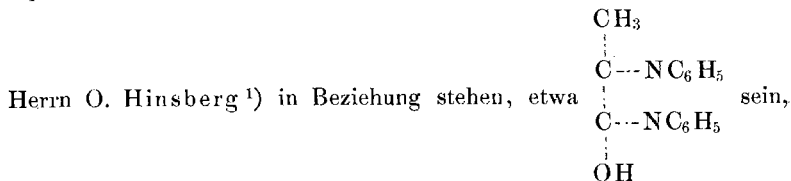
0.158 g Substanz lieferten 15.25 ccm Stickstoff¹⁾ bei 25^o C. und 715 mm Druck, entsprechend 10.45 pCt. Stickstoff.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: C₁₄H₁₆N₂O, welche verlangt:

Kohlenstoff 73.6 pCt., Wasserstoff 7 pCt., Stickstoff 12.3 pCt.

¹⁾ Die Stickstoffbestimmung wurde von Herrn Lazarus ausgeführt. Die Einrichtungen meines Laboratoriums gestatteten mir nicht, sie zu wiederholen.

Hiernach erscheint der Körper als das Oxyderivat des ethyldien-diphenamins; die Annahme, derselbe möchte zu den Chinoxalinen des



scheint mir durch die analytischen Ergebnisse und das Verhalten des Körpers ausgeschlossen.

Das oben erwähnte, nicht krystallisirende Produkt der beschriebenen Reaktion steht zu dem eben beschriebenen Körper, aber auch zur Brenztraubensäure in naher Beziehung und setzt sich, wie die beigegefügte Analyse und die nachstehenden Reaktionen zeigen, aus einer gewissen Menge des krystallisirten und eines sauerstoffreicheren Körpers zusammen.

0.3576g Substanz lieferten 0.9356g Kohlensäure und 0.2248g Wasser, entsprechend 71.34 pCt. Kohlenstoff und 6.98 pCt. Wasserstoff.

Die Substanz löst sich in concentrirter, warmer Salzsäure auf; die Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen gelblich weissen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Wird der Körper mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 160° erhitzt, so zersetzt er sich. Die Röhre öffnet sich mit bedeutendem Druck; es entweichen viel Kohlensäure und ein mit grünesäumter Flamme brennender Körper. Der Röhreninhalt besteht aus einer Lösung von salzsaurem Anilin. Wesentlich dieselben Resultate werden erzielt, wenn eine alkoholisch-salzaure Lösung der Substanz auf 150° erhitzt wird. Sie unterscheiden sich von denen, die der krystallisirte Körper bei derselben Reaktion giebt, nur durch den Zutritt von Kohlensäure, welche in reichlicher Menge erzeugt wird. Der Körper löst sich nicht in Barytwasser oder in Natronlauge. Kocht man ihn indessen mit Natronlauge oder erhitzt man seine mit Natronlauge versetzte alkoholische Lösung im Rohr auf 150°, so spaltet er Anilin ab.

Im Anschluss an Vorstehendes bemerke ich noch, dass Herr Lazarus aus Brenztraubensäure und Paratoluidin eine bei 238° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Substanz gewonnen hat, welche

¹⁾ Diese Berichte XVII, 319.

nach der Formel: $C_{16}H_{20}N_2O$ zusammengesetzt ist, da die Analyse derselben entsprechende Werthe gab:

0.155 g Substanz lieferten 0.423 g Kohlensäure und 0.112 g Wasser, entsprechend 74.43 pCt. Kohlenstoff und 8.02 pCt. Wasserstoff.

0.150 g Substanz lieferten 0.410 g Kohlensäure und 0.107 g Wasser, entsprechend 74.54 pCt. Kohlenstoff und 7.92 pCt. Wasserstoff.

Worms a./Rh., 12. März 1884.

250. D. de Loos: Aruba-Bitterwasser.

(Eingegangen am 11. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf der niederländisch-westindischen Insel Aruba giebt es einige Bitterwasserquellen, aus denen die Eingeborenen nicht zu trinken wagen, weil sie, des bitteren Geschmacks wegen, das Wasser für kupferhaltig halten, doch trinken es die Ziegen in Ermangelung süssen Wassers ohne nachtheilige Folgen zu spüren. Der Gefälligkeit des Hrn. A. J. van Koolryk auf Aruba verdanke ich die Zusendung einer halben Flasche jenes Bitterwassers aus der Quelle zu Antikroeri.

Soweit das Quantum es erlaubte, untersuchte ich dieses Wasser und erhielt folgendes Resultat:

1 L enthält 11.16 g Mineralstoffe auf einen Theil aus Magnesiumsalzen bestehend, denen der Bittergeschmack zuzuschreiben ist. Der Chlorgehalt beträgt 6.64 g, der Magnesiumgehalt 0.54 g pro Liter.

Weiter enthält das Wasser Schwefelsäure, sehr wenig Kalk, Alkalien und viel sogar am Geruch leicht zu erkennenden Schwefelwasserstoff.

Kupfersalze fehlen ganz.

Berechnet man das Magnesium als Chlormagnesium, so beträgt dies 2.13 g pro Liter; das übrige muss dann aus Chloriden und Sulfaten von Alkalien und ein wenig Calciumsulfat bestehen.

251. D. de Loos: Asche von Krakatao.

(Eingegangen am 11. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Gefälligkeit des Hrn. Dr. van Nooben zu Buitenzorg auf Java verdanke ich ein kleines Quantum der Asche, welche erwähnter Herr während der Eruptionen zu Krakatao (Ende August) zu Buitenzorg aufas.

Diese Asche wurde von mir grösstentheils quantitativ untersucht.

Da ein grosser Theil aus mitgeführtem Sande besteht, stimmen die quantitativen Bestimmungen der an verschiedenen Stellen aufgesammelten Asche natürlich nicht gänzlich unter einander.