

daraus dargestellten Barytsalz ausgeführte Analyse (gefunden 40.5 pCt. Baryum, berechnet 40.45 pCt. Baryum) stimmt mit dieser Schlussfolgerung überein, allein zu einer sichern Entscheidung möchten wir uns noch die weitere Untersuchung vorbehalten.

Freiburg, im April 1885.

**252. Ad. Claus und Th. Kramer: Ueber Nitro- und Amido-
derivate des Chinolins.**

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 28. April.)

Von Nitroderivaten des Chinolins sind bis heute drei bekannt: erstens *p*-Nitrochinolin, von La Coste¹⁾ synthetisch dargestellt, zweitens das *m*-Dinitrochinolin, gleichfalls von La Coste²⁾ synthetisch erhalten, und drittens das *o*-Nitrochinolin, welches von Königs³⁾ direkt aus dem Chinolin durch Nitrirung, aber auch auf dem Wege der Synthese von La Coste¹⁾ dargestellt worden ist.

Als wir die Nitrirung des Chinolins nach der Vorschrift von Königs wiederholten, haben wir gefunden, dass das *o*-Nitrochinolin nicht das einzige Produkt dieser Reaktion ist, sondern dass je nach Umständen ausser ihm noch drei andere Nitroderivate, nämlich ein Mononitro- und zwei Dinitrochinoline erhalten werden können.

Wendet man ein Gemisch von 120 Theilen rauchender Salpetersäure und 150 Theilen englischer Schwefelsäure an, und lässt 30 g Chinolin, in concentrirter Salpetersäure gelöst, unter Abkühlen langsam zutropfen, und erhitzt dann auf dem Wasserbad 12—15 Stunden lang, so dass die Temperatur 80° C. nicht übersteigt, dann erhält man namentlich die beiden Mononitro- und ein Dinitrochinolin: Giesst man nämlich nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in ein gleiches Volumen Wasser und neutralisirt dann mit einer concentrirten Natronlösung so weit, dass die Schwefelsäure vollständig, die Salpetersäure dagegen nur zum geringen Theil abgestumpft ist, dann fällt beim Abkühlen der heissgewordenen Lösung ein lockerer, voluminöser, schwach gelbgefärbter Niederschlag aus, der kein *o*-Nitro-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 669.

²⁾ Diese Berichte XV, 561.

³⁾ Diese Berichte XII, 448.

chinolin enthält. Dieses, das als leicht lösliches salpetersaures Salz in Lösung ist, wird erst abgeschieden, wenn das stark salpetersaure Filtrat von der ersten Abscheidung mit Natronlauge übersättigt wird, und zwar erhält man auf diesem Wege das *o*-Nitrochinolin gleich vollständig rein, so dass es nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol sofort den constanten Schmelzpunkt 89° C. besitzt.

Die oben erwähnte erste Ausscheidung aus der noch stark salpetersauren Lösung lässt sich einfach durch Behandeln mit kochendem Wasser in zwei verschiedene Körper zerlegen, von denen der in Wasser unlösliche ein Dinitrochinolin mit dem Schmelzpunkt 182—183°, wir nennen es α -Dinitrochinolin, ist, während die in Wasser leicht lösliche Verbindung das salpetersaure Salz eines neuen Mononitrochinolins, dessen Schmelzpunkt bei 72° liegt, darstellt. Wir vermuthen in demselben ein Metanitrochinolin und gestatten uns, vor der Hand unter Vorbehalt diese Bezeichnung für dasselbe anzuwenden.

Wendet man für den Nitrirungsprozess ein energischer wirkendes Nitrirungsgemisch an, oder erhitzt man unter Anwendung einer grössern Menge des gewöhnlichen Gemisches über freiem Feuer auf höhere Temperatur, so wird noch ein zweites Dinitrochinolin gebildet, während Metanitrochinolin unter diesen Umständen gar nicht entsteht, und die Menge des *o*-Nitrochinolins um so mehr abnimmt, je länger das Erhitzen fortgesetzt wird.

Auch in diesem Fall erreicht man die Trennung der entstandenen Produkte am besten durch fraktionirtes Neutralisiren des mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten Säuregemisches mit Natronlauge: zuerst fällt aus der noch stark sauren Lösung das α -Dinitrochinolin, dann folgt beim Erkalten des bis zu einem gewissen Grade weiter abgestumpften Filtrats eine Krystallisation des β -Dinitrochinolins, und erst nach vollständigem Neutralisiren mit Natron fällt das *o*-Nitrochinolin heraus. Bei einiger Uebung ist es nicht schwer, die richtigen Punkte der fraktionirten Abstumpfung zu treffen, so dass man die einzelnen Verbindungen gleich rein erhält, ist ja doch zwischen dem Grade der Acidität, bei welcher die α -Verbindung und derjenigen, bei welcher die β -Verbindung ausfällt, ein ziemlich grosser Spielraum. Wir haben in der Regel Ausbeuten von 20 pCt. α -Dinitro- und 22 pCt. β -Dinitrochinolin des angewandten Chinolins erhalten.

Wir hatten die Darstellung der Nitrochinoline wesentlich in der Absicht unternommen, um Halogenalkyladditionsprodukte derselben darzustellen und zu prüfen, ob auch hier die von dem Einen von uns aufgefundenene Gesetzmässigkeit für die Oxydation zuträfe, so dass, während bei der Oxydation des einfachen Nitrochinolins der Pyridinkern unverändert bleibt, und also Pyridindicarbonsäure entsteht, bei der Oxydation der genannten Additionsprodukte im Gegentheil der Pyridinkern angegriffen und eine Amidonitrobenzoësäure ge-

bildet wird. Während nun aus dem synthetisch dargestellten *p*-Nitrochinolin, wie es schon von La Coste angegeben ist, leicht solche Additionsprodukte erhalten werden, ist dieses bemerkenswerther Weise für das *o*-Nitrochinolin nicht der Fall: wenigstens ist es uns unter keinen Umständen, auch nicht mit Jodmethyl, das sich doch sonst am leichtesten addirt, gelungen, ein solches Derivat zu erhalten. Wir haben in Folge dessen das *o*-Nitrochinolin etwas genauer in Beziehung auf sein Vermögen, Salze zu bilden, untersucht, und sind dabei zu dem Resultat gekommen, dass dasselbe von verdünnten Säuren zwar leicht aufgenommen wird, dass aber beim Eindampfen, ja auch beim Eindunsten dieser Lösungen, wenn die Säuren flüchtig sind, Dissociation eintritt, und also z. B. das salzsaure Salz aus der wässerigen Lösung nicht zu erhalten ist¹⁾.

Wir haben das salzsaure Salz dadurch erhalten, dass in die ätherische Lösung der Base trockenes, salzsaueres Gas eingeleitet wurde: es scheidet sich dann das Salz als weisse, körnig krystallinische Masse ab, die sich nicht vollständig in Wasser löst, sondern beim Zusammenkommen mit Wasser unter theilweiser Dissociation *o*-Nitrochinolin abscheidet.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, fanden wir, giebt sowohl das *o*-Nitro- wie das *p*-Nitrochinolin Pyridindicarbonsäure. In Betreff des *p*-Nitrochinolins, welches Hr. Kramer synthetisch nach La Coste dargestellt hat, sei es gestattet, hier beiläufig zu bemerken, dass sich der Schmelzpunkt des durch Sublimation gereinigten Präparates bei wiederholten Versuchen constant zu 163—164° C. (uncorr.) ergeben hat — Hr. La Coste giebt denselben auf 149—150° an — und dass das *p*-Nitrochinolin aus heissem Wasser, wie aus verdünntem, heissem Alkohol in schönen, grossen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die Krystallwasser enthalten, aber freilich schon beim Liegen an der Luft, schneller über Schwefelsäure, unter Einbüsung ihres Glanzes verwittern. Endlich fanden wir, dass das entwässerte *p*-Nitrochinolin in Aether durchaus nicht so schwer, sondern vielmehr verhältnissmässig leicht löslich ist.

Um die oben berührte Oxydationsregel in Beziehung auf die substituirtten Chinoline zu prüfen, haben wir uns vorgesetzt, nun die Amidochinoline und deren Additionsprodukte mit Halogenalkylen in Angriff zu nehmen.

Wir haben zunächst das *o*-Amidochinolin dargestellt. Man erhält es besser, als durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, durch Einwirkung der berechneten Menge Zinnchlorür auf das in Salzsäure gelöste *o*-Nitrochinolin, und zwar wird es am reinsten in ganz farb-

¹⁾ Vergl. Lellmann: Ueber die Nitroaniline, diese Berichte XVII, 2719.

losen Blättchen nur durch Destillation mit Wasserdampf erhalten: bei allen Versuchen der Umkrystallisation aus Lösungsmitteln ergaben sich stets mehr oder weniger gefärbte Präparate und auch die Sublimation ist mit Verlusten verbunden. — Die reine Verbindung schmilzt constant bei 67° C. (uncorr.). Wie sie mit Säuren zwei Reihen Salze bildet, scheint sie auch Halogenalkyle in zwei Verhältnissen addiren zu können, nämlich je ein und zwei Moleküle; mit der Untersuchung dieser Verbindungen, die zum Theil schon leicht bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, ist Hr. Kramer soeben beschäftigt.

Das neue Metanitrochinolin wird, wie oben erwähnt, als salpetersaures Salz erhalten. Dieses krystallisirt in kleinen farblosen Täfelchen, die Krystallwasser enthalten. In letzterem schmilzt das Salz bei 75—80° C., wird bei fortgesetztem Erhitzen, indem das Wasser weggeht, wieder fest, beginnt dann bei 135° C. zu erweichen und ist bei 170° C. vollständig geschmolzen. Durch Natronlauge fällt aus der Lösung des salpetersauren Salzes das Metanitrochinolin. Dasselbe ist in kochendem Wasser nur wenig löslich, und krystallisirt aus dieser Lösung, ebenso wie aus der Lösung in Weingeist, in welchem es in der Siedehitze leichter löslich ist, in äusserst feinen, glänzenden, langen, farblosen Nadeln, die sich zu einem papierartigen Filz zusammenpressen. Sie enthalten Krystallwasser, das sie über Schwefelsäure leicht abgeben. Die entwässerte Substanz sublimirt gut in feinen, glänzenden Nadeln, und schmilzt bei 72° C. — Bei der Analyse erhielt Hr. Kramer, dem wir die weitere Untersuchung auch dieser Verbindung überlassen haben, folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6(NO_2)_N$
C	61.95	62.07 pCt.
H	3.72	3.45 »
N	15.36	16.09 »

Das α -Dinitrochinolin wird am besten durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, in dem es nur sehr wenig löslich ist, gereinigt. Auch in verdünnten Säuren, in Benzol und in Aether ist es sehr schwer löslich, von kochendem Alkohol wird es leichter, von Chloroform und concentrirten Säuren sehr leicht aufgelöst. Es krystallisirt in feinen, glänzenden, farblosen, wasserfreien Nadelchen und sublimirt unzersetzt in langen, farblosen Nadeln. Es schmilzt, wie schon erwähnt, bei 182—183° C. (uncorr.). Von Natronlauge wird es mit intensiv rother Färbung beim Erwärmen aufgelöst, und aus dieser Lösung fallen Säuren bräunliche Flocken, die sich im Ueberschuss der Säure wieder lösen, die wir bis jetzt aber nicht in krystallisirte Form überführen konnten. Beim Eintragen in schmelzendes Kali verpufft es heftig unter Feuererscheinung und unter Entwicklung eines deutlichen Geruchs von Ammoniak. Die Schmelze

enthält beträchtliche Menge von Cyankalium und lässt beim Uebersättigen mit Säure einen schmutzig braunen Niederschlag fallen, der noch nicht weiter untersucht werden konnte. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali entsteht Pyridindicarbonsäure ¹⁾, ein Beweis, dass beide Nitrogruppen an Kohlenstoffatome des Benzolkernes angelagert sind.

Das α -Dinitrochinolin scheint überhaupt mit dem Orthonitrochinolin in naher Beziehung zu stehen, wenigstens konnten wir durch weitere Nitrierung des Orthonitrochinolins bei höherer Temperatur beträchtliche Mengen dieser α -Verbindung erhalten; β -Dinitrochinolin entsteht dabei nicht!

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_5(NO_2)_2N$
	I.	II.	
C	49.36	—	49.33 pCt.
H	2.50	—	2.28 „
N	18.9	18.86	19.1 „

Die Salze des α -Dinitrochinolins sind sehr unbeständig. Das salzsaure Salz erhielten wir aus der Chloroformlösung durch Einleiten von trockenem, salzsaurem Gas als weisse krystallinische Ausscheidung, die im trocknen Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure abgibt und bei 100° C. dieselbe vollständig verliert. Auch beim Zusammenkommen mit Wasser scheidet sie sofort freies Dinitrochinolin ab.

Das Platindoppelsalz ist etwas beständiger; es fällt aus der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid in Form von hellgelben, kleinen Kryställchen aus. Durch Wasser und Alkohol wird es leicht zersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Pt	22.96	23.1 pCt.

Das α -Diamidochinolin erhält man aus der vorigen Verbindung durch Eintragen der Lösung derselben in concentrirte Salzsäure in die berechnete Menge Zinnchlorür. Es entsteht dabei zuerst eine tief dunkle Färbung, die aber beim Schütteln schnell in eine hellgelbe Farbe übergeht, und wenn man nun langsam, bei möglichst mässiger Temperatur (beim längeren Kochen der

¹⁾ Wir haben für die gereinigte Pyridindicarbonsäure, die wir bei sehr verschiedenen Reaktionen erhalten haben, den Schmelzpunkt immer bei 229 bis 230° C. (uncorr.) gefunden, die gewöhnlichen Angaben lauten alle auf 224° C.

Lösung entstehen braune, schmierige Produkte) eindunstet, dann fallen bei einer bestimmten Concentration schöne hellgelbe Nadeln eines Zinndoppelsalzes heraus. Dieses wird am besten mit Natronlauge zersetzt und die freigemachte Diamidoverbindung durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Dieselbe bildet immer gelblich gefärbte, dicke Nadeln, die auch durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht farblos erhalten werden konnten; Alkohol, in dem sich die Substanz ausserordentlich leicht löst, ist dazu am wenigsten geeignet, da man immer dunkler gefärbte Präparate erhält. Mit Wasserdämpfen ist das α -Diamidochinolin nicht flüchtig, ebenso kann es nicht unzersetzt sublimirt werden. Seinen Schmelzpunkt fanden wir bei 156° C. (uncorr.).

Vor der Hand haben wir nur das Platindoppelsalz analysirt, das aus der Lösung in verdünnter Salzsäure durch fraktionirte Fällung mit Platinchlorid in der zweiten Fraktion rein in Form von dunkelrothen Krystallnadeln erhalten wurde.

	Gefunden	Bcr. für $(C_9H_5(NH_2)_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
C	29.60	29.58 pCt.
H	3.06	2.73 »
Pt	27.28	27.00 »

Uebrigens scheint auch noch ein zweites Platindoppelsalz erhältlich, welches der Formel $C_9H_5(NH_2)_2N \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ entspricht. Gefunden wurde nämlich bei der Platinbestimmung eines, unter etwas anderen Umständen erhaltenen, Doppelsalzes 35 pCt. Platin, während dieser Zusammensetzung 34.5 pCt. Platin entsprechen.

Durch Schwefelammonium lässt sich die Reduktion der α -Dinitroverbindung in die Amidoverbindung nicht in glatter Weise erreichen, denn trägt man α -Dinitrochinolin in alkoholisches Ammoniak ein, so entsteht sofort eine tiefdunkelrothe Lösung, die sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff immer dunkler, zuletzt fast schwarz färbt, und aus der fast nur schwefelhaltige Produkte erhalten werden können.

Das β -Dinitrochinolin ist in kochendem Wasser und verdünnten Säuren leichter löslich, als die α -Verbindung, es wird von heissem Alkohol und Chloroform sehr leicht aufgenommen, ist dagegen in Aether und Benzol nur wenig löslich. Man erhält es immer nur in mikroskopisch kleinen, blendend weissen Nadelchen, die meist zu netzförmig aggregirten Klümpchen zusammen geballt sind. Dieselben bilden nach dem Trocknen eine sich fettig anfühlende Masse, welche bei 133 — 134° C. (uncorr.) constant schmilzt. Dieselbe ist im Gegensatz zur α -Verbindung nicht unzersetzt sublimirbar.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_5(NO_2)_2N$
	I.	II.	
C	49.10	49.18	49.33 pCt.
H	2.80	2.50	2.28 »
N	18.79	—	19.18 »

Von heissen Alkalien wird die β -Verbindung ebenfalls mit dunkelrother Farbe gelöst, beim Eintragen in schmelzendes Kali tritt jedoch keine Verpuffung ein, doch entwickelt sich auch Ammoniak und die Schmelze enthält viel Blausäure.

Auch das β -Dinitrochinolin enthält beide Nitrogruppen an den Benzolkern gebunden, denn auch aus ihm entsteht bei der Oxydation mit Permanganat wesentlich Pyridindicarbonsäure. Ein Versuch, einen eventuellen Zusammenhang dieser β -Verbindung mit dem Metanitrochinolin nachzuweisen, ergab negatives Resultat, insofern das letztere beim anhaltenden Kochen mit einem Ueberschuss eines concentrirten Nitrirungsgemisches unverändert blieb. Diese Beständigkeit des Metanitrochinolins dürfte auffallend erscheinen, insofern dasselbe andererseits nur dann beim Nitriren des Chinolins in beträchtlicherer Menge erhalten wird, wenn die Nitrirung bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wird; doch werden die Versuche eben noch wiederholt.

Das β -Dinitrochinolin scheint im Allgemeinen etwas basischere Eigenschaften zu haben, wie die α -Verbindung. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in Aether oder Chloroform durch Einleiten von salzsaurem Gas in Form von schönen, gelben Krystallnadelchen erhalten, die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert bleiben, aber allerdings beim Zusammenkommen mit Wasser ebenfalls dissociiren und beim Erhitzen auf 100° ihre Salzsäure vollständig abgeben.

Das Platindoppelsalz bildet glänzende, hellgelbe Blättchen, deren Analyse 23.05 pCt. Platin finden liess, während die Formel $(C_9H_5(NO_2)_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ 23.19 pCt. Platin verlangt.

Das β -Diamidochinolin, durch Reduktion mittelst Zinnchlorür in der oben beschriebenen Weise aus der β -Nitroverbindung dargestellt, krystallisirt je nach der Concentration der alkoholischen Lösung in kleinen, gelben Nadelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 162 — 163° C. (uncorr.). Es erleidet an der Luft und in seinen Lösungen weniger leicht Veränderung als die entsprechende α -Verbindung, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin und Chloroform. Es sublimirt nicht und ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_5(NH_2)_2N$
C	67.55	67.92 pCt.
H	6.00	5.66 »

Das Platindoppelsalz, aus der ätherischen oder alkoholischen Lösung durch Fällen mit salzsaurer Platinchloridlösung dargestellt, wird als hellgelbes Krystallpulver erhalten; es fängt schon beim Erhitzen auf $120^{\circ} C.$ an sich zu zersetzen und wird auch von Wasser leicht zerlegt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_5(NH_2)_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$: Gefunden 27.06 pCt. Pt — Berechnet 27.00 pCt. Pt. — Mit der Darstellung der Dinitroverbindungen scheint die Grenze der Nitrierung für das Chinolin erreicht zu sein; wenigstens ist es uns nicht gelungen, bei verschiedenen dahin abzielenden Versuchen ein höher nitriertes Derivat zu erhalten.

Anhangsweise sei noch erwähnt, dass der Eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn Muchall vor Kurzem noch auf einem andern Weg zu einem Mononitrochinolin gelangt ist, von dem es jedoch vor der Hand noch dahingestellt bleiben muss, ob dasselbe mit dem Paranitrochinolin identisch ist, oder vielleicht das zweite Metanitrochinolin darstellt. Es ist das nämlich das Produkt, welches bei der Sublimation der sogenannten Chinolsäure (Dioxynitrochinolin) erhalten wird. Schon Weidel¹⁾, der Entdecker dieses bei der Oxydation des Cinchohins mit Salpetersäure entstehenden Produktes, hat gefunden, dass dasselbe unter starker Verkohlung nur theilweise sublimirt. Das Sublimat, das so entsteht, ist aber nicht die unveränderte Chinolsäure, sondern hat die Zusammensetzung des Nitrochinolins.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_5NO_2N$
C	61.80	62.06 pCt.
H	3.90	3.44 •
N	16.09	16.06 »

Eine nach der Schwartz'schen Methode ausgeführte Dampfdichtebestimmung liess die Molekulargrösse gleich 176 finden, berechnet 174.

Das Sublimat bildet schöne, zolllange, glänzende, farblose Nadeln mit dem Schmelzpunkt $149^{\circ} C.$ (uncorr.). Aus kochendem Wasser, in dem es jedoch nur wenig löslich ist, ebenso aus heissem Weingeist krystallisirt dieses Nitrochinolin in feinen, glänzenden Nadeln, die den entsprechenden Krystallen des Paranitrochinolins kaum gleichen, eher den Formen des oben beschriebenen Metanitrochinolins ähnlich sehen. Sie enthalten gleichfalls Krystallwasser und verwittern schnell über Schwefelsäure.

¹⁾ Anu. Chem. Pharm. 173, 92.

Offenbar ist dieses Nitrochinolin aus der Chinolsäure durch Reduktion in Folge der Verkohlung eines Theiles der letzteren gebildet: Mit der näheren Untersuchung ist gegenwärtig Herr Jö z n s beschäftigt. Freiburg i./B., April 1885.

253. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Benzylidenphtalids.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

1. Einwirkung salpetriger Säure auf Benzylidenphtalid.

Uebergiesst man 10 g Benzylidenphtalid¹⁾ mit 50 g Benzol und leitet salpetrige Säure, wie sie sich aus arseniger Säure und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.34 entwickelt, durch die Flüssigkeit, so entsteht unter freiwilliger Erwärmung, welche man vortheilhaft durch Einstellen des Kolbens in ein Gefäss mit Wasser mässigt, eine klare smaragdgrüne Lösung. Bei milder Wärme (etwa 30—40°) verdunstet, wozu 24—48 Stunden gehören, lässt die Lösung eine weisse, an den Rändern gelbliche, bröckliche Krystallmasse zurück (14 g), welche einen ziemlich leicht zersetzlichen Körper darstellt; versucht man ihn nämlich aus heissen Lösungsmitteln umzukrystallisiren, so nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit bald gelbe Färbung an und scheidet gelbe Krystalle ab, von denen weiter unten die Rede sein wird. Um vollkommen farblose Krystalle zu erhalten, löst man die Substanz in ganz gelind erwärmtem Eisessig, worin sie leicht löslich ist, tröpfelt zu der Lösung vorsichtig Wasser, solange als die entstehende Fällung beim Schütteln noch eben verschwindet, und lässt 1—2 Stunden stehen; im Verlaufe dieser Zeit scheiden sich wasserklare, glasglänzende, rhombenförmige Krystalle aus, welche mit verdünntem Eisessig ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie sintern gegen 100° und schmelzen bei 110—113° zu einer trüben Flüssigkeit, welche Gasblasen entwickelt und gegen 120° völlig klar und gelb wird. Die Analysen der Substanz führen zur Formel $C_{15}H_{10}N_2O_6$:

	Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57.32	57.95	—	57.49 pCt.
H	3.19	3.55	—	3.44 „
N	8.92	—	8.91	— „

Die Formel $C_{15}H_{10}N_2O_6$ unterscheidet sich von derjenigen des Benzylidenphtalids $C_{15}H_{10}O_2$ durch den Mehrgehalt von $N_2O_4 = 2NO_2$.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1017; XVII, 2527.