

	Berechnet	Gefunden	
C	85.68	85.52	— pCt.
H	7.16	7.36	— »
Si	7.16	7.15	7.15 »
	100.00		

Die Bildung dieser Verbindung, des Siliciumtetrabenzyls, erfolgt nach der Gleichung:



Die Ausbeute ist nicht so günstig wie bei der Darstellung der Phenyl- und Tolyilverbindung. Es entsteht nebenbei eine nicht unbedeutende Menge des (in Ligroïn leicht löslichen) Dibenzyls und etwas eines zwischen 160 und 180° siedenden Chlorides, das vielleicht ein Benzylsiliciumchlorid ist.

Das Siliciumtetrabenzyl, das mit dem Siliciumtetratolyl isomer ist, bildet gut ausgebildete farblose Krystalle, die bei 127.5°, also viel niedriger als die der isomeren Verbindung schmelzen und in Alkohol schwer, in warmem Aether ziemlich leicht, in Chloroform und Benzol leicht löslich sind.

Mit dem weiteren Studium dieser neuen Reihe von Verbindungen und der Derivate derselben bin ich beschäftigt. Ebenso möchte ich mir die Darstellung von Silicotriphenylmethan aus Siliciumchloroform, Chlorbenzol und Natrium vorbehalten.

Aachen, den 6. Juni 1885.

314. J. A. Bladin: Ueber von Dicyanphenylhydrazin abgeleitete Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei seinen weitumfassenden Untersuchungen über das Phenylhydrazin fand Emil Fischer¹⁾, dass diese Base leicht mit Cyan eine additive Verbindung durch Vereinigung von einem Moleküle Cyan und einem Moleküle Phenylhydrazin giebt. Die empirische Formel dieser Verbindung ist folglich $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$, und der Körper ist also mit dem von mir dargestellten und beschriebenen Dicyan-*o*-phenylendiamin²⁾ isomer. Die beiden Basen zeigen jedoch ausserordentlich grosse Ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm, 190, 138.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 666.

schiedenheiten. Fischer hat das Dicyanphenylhydrazin nicht weiter studirt, weshalb ich in Zusammenhang mit meinen Untersuchungen über die Cyanverbindungen der aromatischen *o*-Diamine das Studium dieser Verbindung aufgenommen habe. Ueber die bisher gewonnenen Resultate will ich hiermit eine vorläufige Mittheilung liefern.

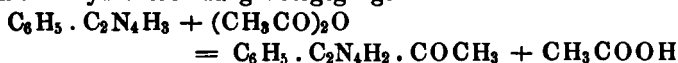
Das Dicyanphenylhydrazin wurde nach der von Fischer gegebenen Verfahrensart durch Einleitung von Cyan in eine kalte Emulsion von Wasser und Phenylhydrazin dargestellt. Die Cyanverbindung scheidet sich aus der Lösung in Form von farblosen Blättern ab, welche jedoch desto mehr gefärbt werden, je länger die Gaseinleitung dauert. Darum ist es nicht rathsam, mit der Einleitung von Cyan allzu lange fortzufahren. Am Ende bemerkt man einen starken Geruch nach Blausäure, welcher von der Bildung der gefärbten Verunreinigungen abhängt. Das Dicyanphenylhydrazin wurde durch Auflösung in Alkohol und Fällung mit Wasser gereinigt. Ueber die Eigenschaften des Körpers siehe Ann. Chem. Pharm. 190, 138.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dicyanphenylhydrazin.

Beim Zusatz von Essigsäureanhydrid zu Dicyanphenylhydrazin tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung ein, beim Erwärmen aber löst sich alles leicht unter Wärmeentwicklung. Nach Erhitzung zum Sieden und nachheriger Abkühlung der Lösung wird Wasser zugesetzt, wobei sich ein braunes Oel abschied, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird genau ausgepresst, und nach einigen Umkrystallisationen aus Alkohol bekommt man die Verbindung völlig rein und farblos. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 108° bis 108.5°. Im Exsiccator getrocknete Substanz wurde analysirt und die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	65.2	65.3 pCt.
H ₈	8	4.4	4.6 „
N ₄	56	30.4	30.8 „
	184	100.0	100.7 pCt.

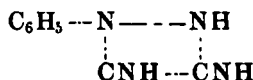
Aus der Analyse geht also hervor, dass eine Acetylverbindung, welche man erwartet hatte, sich nicht gebildet hat, sondern eine sauerstofffreie Verbindung C₁₀H₈N₄, die sich nach ihrer empirischen Zusammensetzung nur durch ein Plus von 2 C von dem Dicyanphenylhydrazin unterscheidet. Offenbar hat die Monoacetylverbindung, die unstreitig sich zuerst gebildet hat, sogleich 1 Molekül Wasser verloren und ist in eine Anhydroverbindung übergegangen:



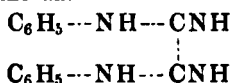
und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_2 \cdot \text{COCH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_4 \cdot \text{CCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Der Körper $C_{10}H_8N_4$ ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, besonders in der Wärme, in Wasser sehr schwer löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt er in harten, farblosen Prismen. Er besitzt schwach basische Eigenschaften, denn er löst sich in Säuren, aber Salze ist es mir nicht gelungen in reinem Zustande zu erhalten. Er reducirt nicht eine ammoniakalische Silberlösung.

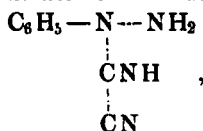
Welche Constitution kommt nun dieser Anhydroverbindung zu? Für das Dicyanphenylhydrazin stellte Fischer (l. c.) die folgende Formel



auf und führt als Stütze hierfür nur die Analogie dieser Formel mit derjenigen des Cyananilins an.

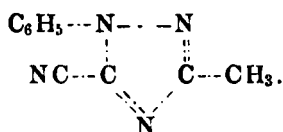


Diese Formel kann jedoch die Entstehung dieser Anhydroverbindung nicht gut erklären, noch weniger einige unten beschriebene Verbindungen. Eine andere Formel muss darum dem Dicyanphenylhydrazin zukommen, und diejenige, welche am besten alle bekannten Thatsachen erklärt und mit keiner in Widerspruch steht, ist

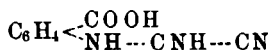


welche Formel man deswegen für die wahrscheinlichste ansehen muss¹⁾.

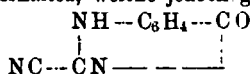
Dieser Formel nach ist die Constitution der Anhydroverbindung



¹⁾ In der That kennt man eine Verbindung, welcher man eine analoge Formel gegeben hat. Peter Griess hat nämlich (diese Berichte XI, 1985) durch Einwirkung von Cyan auf die *m*-Amidobenzoësäure in wässriger Lösung eine Verbindung erhalten, welche er Cyancarbidamidobenzoësäure nennt, und für welche er die Formel



aufstellt. Bei ähnlicher Behandlung von *o*-Amidobenzoësäure hat er (l. c.) eine analoge Verbindung erhalten, welche jedoch gleich ein Anhydrid



gibt, welches er Bicyanamidobenzoyl nennt.

Sie enthält also einen aus 3 Stickstoff- und 2 Kohlenstoffatomen bestehenden, geschlossenen Ring.

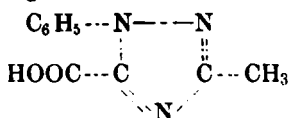
Einwirkung von alkoholischem Kali auf die oben beschriebene Anhydroverbindung.

Wenn nun diese Formel der Anhydroverbindung zukommt, d. h. wenn sie eine Gruppe CN enthält, so muss durch passende Behandlung die Nitrilgruppe in eine Carboxylgruppe übergeführt werden können. Dieses ist auch in der That der Fall. Wird nämlich der Körper in Alkohol aufgelöst und starke Kalilauge zugesetzt, so wird beim Sieden Ammoniak in reichlicher Menge entwickelt. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis kein Geruch von Ammoniak weiter erkannt wird. Nach Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure krystallisiren aus der Lösung farblose Tafeln oder, wenn die Lösung concentrirt ist, erstarrt sie zu einer aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Diese wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, woraus die Verbindung in kleinen, farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei etwa 176—177° unter starker Gasentwicklung zu einem gelben Oel schmelzen. Der Schmelzpunkt kann nicht völlig sicher bestimmt werden, weil schon vor dem Schmelzen ein Theil zersetzt wird.

Der Körper ist in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol leicht und in Aether schwer löslich. Für die Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	59.1	58.5 pCt.
H ₉	9	4.4	4.4 »
N ₃	42	20.7	21.1 »
O ₂	32	15.8	16.0 »
	203	100.0	100.0 pCt.

Die gefundenen Zahlen führen zu der Formel C₁₀H₉N₃O₂, welches der Zusammensetzung der erwarteten Carbonsäure



entspricht.

Die Verbindung ist eine Säure, die mit Basen Salze giebt. Ihre wässerige Lösung röthet blaues Lakmuspapier.

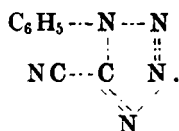
Wenn man den Körper zum Schmelzen erhitzt, findet lebhaftere Entwicklung von Kohlensäure statt, was auch beweist, dass er eine Carboxylgruppe enthält. Dass das Gas aus Kohlensäure bestand, wurde dadurch erwiesen, dass dasselbe in Barytwasser einen Niederschlag gab.

trockenem Zustande wird sie verharzt, feucht hält sie sich besser, warum es unmöglich ist, dieselbe in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Wird die Krystallmasse mit Wasser erwärmt, so schmilzt sie bald unter Gasentwicklung — starker Geruch nach Blausäure wurde erkannt — zu einem braunen Oel, welches beim Erkalten zum grössten Theil erstarrt. Das Reactionsproduct wird durch Aether ausgezogen, und nach dem Abdestilliren des Aethers der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, wobei ein gelbliches Oel übergeht, welches bald erstarrt. Nach einer Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung völlig rein in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 55.5—56° erhalten. Sie ist in Alkohol und in Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	56.2	56.2 pCt.
H ₅	5	2.9	3.4 »
N ₅	70	40.9	41.3 »
	171	100.0	100.9 pCt.

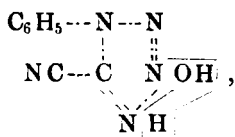
Die Analyse führt also zur Formel C₈H₅N₅, und die Verbindung enthält folglich keinen Sauerstoff. Merklich ist der für eine aromatische Verbindung hohe Stickstoffgehalt.

Die Bildung dieses Körpers kann durch die oben für das Dicyanphenylhydrazin angegebene Formel leicht erklärt werden, und die Verbindung ist ganz gewiss den oben beschriebenen Anhydroverbindungen ähnlich zusammengesetzt. Die Constitution ist wahrscheinlich



Der Körper enthält also einen aus 1 Kohlenstoff- und 4 Stickstoffatomen bestehenden, geschlossenen Ring.

Die zuerst gebildete, unbeständige Verbindung ist wahrscheinlich eine Diazoverbindung von der Formel



welche beim Erhitzen 1 Molekül Wasser verliert. Die Entwicklung

der Blausäure, die gleichzeitig Statt findet, hängt von einer tiefer gehenden Zersetzung ab; die Reaction verläuft auch nicht glatt.

Die Untersuchungen dieser interessanten Verbindungen werden fortgesetzt und vorbehalten. Ich hoffe bald weiter über dieselben mittheilen zu können.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1885.

315. Heinrich Kiliani: Ueber Galactonsäure.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Erhitzen einer wässerigen Milchzuckerlösung mit Brom entsteht eine einbasische Säure, welche von ihren Entdeckern, Barth und Hlasiwetz, zuerst Isodiglycoläthylensäure, später aber Lactonsäure genannt wurde¹⁾. Diese letztere Bezeichnung wird nun seit den bahnbrechenden Untersuchungen Fittig's über die Lactone sehr häufig gebraucht für eine ganze Reihe von Verbindungen, zu welchen die erwähnte, zuerst aus dem Milchzucker gewonnene Säure durchaus nicht gehört, so dass es zweckmässig erscheinen dürfte, diese Substanz in Zukunft Galactonsäure zu nennen.

Die Zusammensetzung der freien Galactonsäure wird nach Barth und Hlasiwetz durch die Formel $C_6H_{10}O_6$, jene ihrer wasserfreien Salze durch die allgemeine Formel $C_6H_9O_6Me$ ausgedrückt. Die Richtigkeit dieser Angaben wurde meines Wissens bisher von keiner Seite bestritten, obgleich dieselben in hohem Grade auffallend erscheinen mussten.

Erhitzt man nämlich eine wässrige Milchzuckerlösung mit Brom, so wird nicht, wie die genannten Forscher annahmen, zuerst ein Bromadditionsproduct des Milchzuckers gebildet, dessen Brom bei Zusatz von Silberoxyd gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, sondern das Brom wirkt in bekannter Weise unter Zersetzung des Wassers oxydierend²⁾. Hierbei entsteht, sobald die ersten Antheile des Zuckers angegriffen wurden, Bromwasserstoffsäure; diese veranlasst alsbald die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 281; 122, 96; 155, 136.

²⁾ Nach Beendigung der Reaction kann man sämtliches Brom bis auf minimale Spuren durch Silbernitrat schon bei gewöhnlicher Temperatur ausfällen.