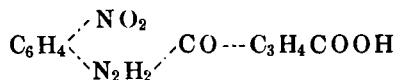


orangegelbe Prismen, die bei 206—207° schmelzen und das saure Nitrophenylcitraconazid von der Constitution



repräsentiren. Durch Behandlung dieser Verbindung mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat erhält man das Nitrophenylhydrazin, eine Verbindung, die später beschrieben wird.

Das Hauptinteresse bei diesen Verbindungen ist das Verhalten gegen Alkalien. Die beiden Verbindungen lösen sich darin, und beim Kochen wird eine wie Ammoniak riechende Base entwickelt. Das Platindoppelsalz derselben krystallisirt wie das entsprechende Ammoniumsalz. Es sind indessen diese qualitativen Versuche nicht geeignet, zu entscheiden, dass die Base Ammoniak ist, da das Hydrazin wohl in seinen Eigenschaften dem Ammoniak sehr nahe stehen wird. Ich gedenke, diese Versuche über die Nitrirung aromatischer Hydrazine und Zersetzung der Nitroderivate derselben fortzusetzen.

Tufts College, College Hill, Mass. U. S. A.

288. Arthur Michael und Josiah P. Ryder: Zur Kenntniss der Einwirkung von Aldehyden auf Phenole.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

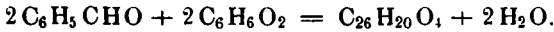
Es wurde früher gezeigt ¹⁾, dass diese von Baeyer ²⁾ entdeckte Reaction nicht auf der Anwesenheit eines Wasserentziehungsmittels beruht, sondern die Harzbildung durch die geringste Spur einer Mineralsäure bewirkt wird, und dass einige dieser Harze bei Gegenwart von mehr Säure in krystallinische Verbindungen übergehen. Diese Körper zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit den natürlichen krystallisirbaren Harzen, und da die künstlichen Körper ebenfalls durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze gebildet werden, so ist diese Reaction ein Fingerzeig zum Verständnisse der Bildung solcher Körper in der Pflanzenwelt.

Das bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Resorcin erhaltene Harz sowie die daraus entstehende krystallinische Verbindung haben

¹⁾ A. Michael, Amer. Chem. Journal 5, 338.

²⁾ Diese Berichte V, 25.

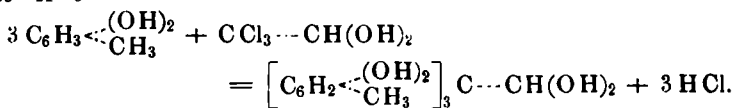
die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}O_4$ und entstehen nach folgender Gleichung:



Nach Versuchen von Baeyer haben das Harz und die Krystalle, welche bei der Einwirkung von sehr viel Salzsäure auf Bittermandelöl und Pyrogallol sich bilden, die Zusammensetzung $C_{26}H_{22}O_7$, während sie nach Analogie mit der Resorcinreaction die Formel $C_{26}H_{20}O_6$ besitzen sollten. Bei der Wiederholung der Versuche von Baeyer fanden wir, dass beiden Körpern wirklich die Constitution $C_{26}H_{20}O_6$ zukommt, und dass das aus der krystallinischen Verbindung dargestellte Acetylderivat die Formel $C_{26}H_{14}O_6(COCH_3)_6$ besitzt. Letztere Verbindung bildet abgeschnittene Prismen. Es dürften hiernach den aus Salicylaldehyd und Pyrogallol und aus Bittermandelöl und Naphthol entstehenden Körpern die Formeln $C_{26}H_{20}O_8$ und $C_{34}H_{24}O_2$ zukommen.

Die Phenole verhalten sich sehr verschieden gegen Benzaldehyd. Die beiden Naphthole, Orcin, Phenol, Hydrochinon werden mehr oder weniger leicht schon durch Spuren von Salzsäure in harzähnliche Verbindungen übergeführt; dagegen konnten diese Körper nicht in krystallinische Isomere umgewandelt werden. Beim Eugenol findet keine Einwirkung statt, selbst wenn man concentrirte Salzsäure anwendet. Das Verhalten von Resorcin in Gegenwart einer Spur von Salzsäure lässt sich als Reaction zur Nachweisung von Aldehyden vortrefflich verwerthen. Nach unseren Versuchen hat man nur einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von Resorcin und einer Spur von Salzsäure zu versetzen und eine Minute zu kochen. Wenn man nun das Product in Wasser wirft und ein Niederschlag entsteht, so enthält die untersuchte Flüssigkeit einen Aldehyd. Die Reaction hat den Vorzug vor den Hydroxylamin- und Phenylhydrazinreactionen, dass Ketone unter den angegebenen Bedingungen keine Einwirkung zeigen. Eine Flüssigkeit, welche die angegebene Reaction nicht zeigt, aber die beiden letzteren zeigt, enthält ein Keton.

Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Chloralhydrat und Resorcin¹⁾ erhält man einen Körper, welchem die Constitution $C_8H_6O_3$ gegeben wurde. Diese Verbindung oxydirt sich sehr leicht, und man konnte sie nicht im trockenen Zustande völlig farblos erhalten. Dagegen giebt Orcin einen in Nadeln krystallisirenden Körper, welcher gegen Sauerstoff sich viel stabiler erweist, und dem die Constitution $C_{23}H_{24}O_8$ zukommt:



¹⁾ Michael und Comey, Amer. Chem. Journal 5, 349.

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, giebt dieser Körper ein bei 185° schmelzendes Acetylderivat, welches durch Acetylierung und Wasserabspaltung entsteht und die Formel $\left[\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{(OCOCH}_3\text{)}_2 \\ \text{C} \end{array} \right]_3 \text{C---CHO}$ besitzt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Chloral-Resorcin-Körper eine analoge Constitution besitzt, da das daraus entstehende Acetylderivat, welches bei 100° ohne Oxydation getrocknet werden kann, bei der Analyse Zahlen liefert, welche für die analoge Formel $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCOCH}_3)_2]_3\text{C---CHO}$ sprechen.

289. Arthur Michael: Die Citraconsäure als Reagenz zur Erkennung und Scheidung der aromatischen Amine.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Gottlieb¹⁾ kann die Lösung des citraconsauren Aethyl-anilins zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt werden, ohne dass das Salz eine Veränderung erleidet. Wenn sich die Citraconsäure demnach gegen andere primäre, aromatische Amine wie gegen Anilin verhält, konnte man vermittelst dieser Säure leicht eine Scheidung primärer von secundärer Amine bewirken. Nach Versuchen von Hrn. G. M. Palmer scheidet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung primärer, aromatischer Amine, welche überhaupt der Salzbildung fähig sind, mit Citraconsäure, im Verhältniss gleicher Aequivalentgewichte, ein unlösliches Anilid aus. Selbst schwache Basen, wie das Metanitranilin und die Amidobenzoëssäure, die mit Essigsäure sich nicht verbinden, zeigen diese Probe. Es wurden nun Versuche angestellt, welche zeigen, dass die secundären und tertiären aromatischen Basen niemals unter den gleichen Umständen einen Niederschlag geben, dass sie sogar beim Erhitzen der Lösung jener Basen, wenn sie überhaupt flüchtig sind, leicht mit Dampf übergehen. Man kann auf diese Eigenschaften leicht eine Methode zur Erkennung und Scheidung primärer von secundären und tertiären aromatischen Basen gründen, welche an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lässt. Man hat nur das basische Gemisch in einer wässrigen Lösung der Citraconsäure zu lösen, alsdann die gleiche Quantität der Säure zuzusetzen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 292.