

erstrebt durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Chinon oder Hydrochinonmethyläther zu Körpern zu gelangen, die sich in Euxanthon überführen lassen. Die Methode, welche die Synthese des Euxanthons möglich macht, bleibt also noch zu suchen.

Genf. Universitätslaboratorium.

556. Hermann Hecht: Ueber die Einwirkung von Monaminen auf Citronensäure.

(Eingegangen am 12. October.)

[Aus dem Berliner Univ.-Labor. I. No. DCLXIV.]

Die Amide der Citronensäure erleiden, wie A. Behrmann und A. Hofmann¹⁾ gezeigt haben, unter der Einwirkung der Schwefelsäure eigenthümliche Umsetzungen. Auf Anregung des Herrn Prof. A. W. Hofmann habe ich desshalb einige substituirte Citronensäureamide dargestellt, die ich im Nachfolgenden beschreibe und später ebenfalls auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure zu untersuchen gedenke.

I. Methylamin.

Eine concentrirte Lösung des Citronensäure-Methyläthers in absolutem Alkohol wird mit einer möglichst starken Methylaminlösung übergossen und über Schwefelsäure gestellt. Es scheiden sich nach einigen Tagen schöne, weisse Prismen aus, die einmal aus Alkohol umkrystallisirt, Citrotrimethylamid, $C_6H_5O_4(NHCH_3)_3$ repräsentiren:

Theorie für $C_9H_{17}N_3O_4$	Versuch		
	I.	II.	III.
C 46.75	46.87	—	46.71 pCt.
H 7.35	7.42	—	7.50 »
N 18.18	—	17.86	— »

Das Citrotrimethylamid schmilzt bei 124° , löst sich sehr leicht schon in kaltem Wasser und wird durch Alkalien oder Salzsäure in der Hitze nicht merklich verändert.

In der Mutterlauge des Citramids haben Hofmann und Behrmann die Diaminsäure $C_6H_5O_4(OH)(NH_2)_2$ und die Monaminsäure $C_6H_5O_4(OH)_2(NH_2)$ aufgefunden; mir gelang es leider nicht, die ent-

¹⁾ Sitzungsberichte d. Acad. d. Wissenschaften zu Berlin 1884, Heft 46.

sprechenden methylirten Verbindungen zu gewinnen. Zu besseren Resultaten gelangte ich in der Naphtylreihe, wobei ich mir die Arbeit Pebal's über die Anilide¹⁾ zum Vorbild nahm.

II. β -Naphtylamin.

Eine Mischung von Citronensäure (1 Mol.) und β -Naphtylamin (3 Mol.), mehrere Stunden auf 140—150° erhitzt, erstarrt beim Erkalten zu einer zähen, braunen Masse, welche aus Eisessig umkrystallisirt, einen schönen, fast weissen, in sechseckigen Blättchen krystallisirenden Körper darstellt. Die Analyse zeigte, dass nicht das Citrotrinaphtylamid vorliegt, sondern das Citrobinaaphtylamid, $N(C_{10}H_7)C_6H_5O_4NH(C_{10}H_7)$.

Theorie für $C_{26}H_{20}N_2O_4$		Versuch	
		I.	II.
C	73.58	73.46	— pCt.
H	4.45	4.68	— „
N	6.60	—	6.58 „

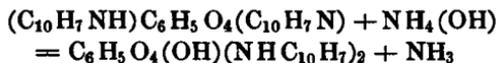
Citrobinaaphtylamid schmilzt bei 233° und bildet sich, wie wir im Weiteren noch öfters sehen werden, vorzugsweise, auch wenn das angewandte Molekular-Verhältniss nicht 1:3, sondern 1:2 oder 1:1 ist. Es ist in Wasser oder Salzsäure nicht löslich, schwer in Alkohol.

Das Citrotrinaphtylamid, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7)_3$, entsteht wenn man das Diamid mit 1 Mol. Naphtylamin auf 150—170° erhitzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man einen lichtgrauen, fast weissen Körper, welcher bei 100° getrocknet, folgende Werthe bei der Analyse ergab:

Theorie für $C_{36}H_{29}N_3O_4$		Versuch		
		I.	II.	III.
C	76.19	76.69	—	76.28 pCt.
H	5.11	5.19	—	5.22 „
N	7.40	—	7.45	— „

Citrotrinaphtylamid ist ein höchst stabiler Körper, der weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen wird. Der Schmelzpunkt der mikroskopischen, prismatischen Krystalle liegt bei 215°; sie sind nicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Citrodinaaphtylaminsäure, $C_6H_5O_4(OH)(NHC_{10}H_7)_2$, erhält man aus Binaphtylamid durch ca. 6stündige Digestion mit überschüssigem, concentrirten Ammoniak bei 170°. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 82, pag. 85.

Die erkaltete bräunliche Lösung filtrirt man und versetzt sie mit Salzsäure, wobei ein gelblicher Niederschlag von Citrodinaphtylaminsäure ausfällt. Aus Alkohol schied sich die Säure in feinen, concentrisch gruppirten, mikroskopischen Nadeln aus, welche bei 100° getrocknet, folgende analytische Daten ergaben.

Theorie für $C_{26}H_{22}N_7O_5$		Versuch	
		I.	II.
C	70.58	70.56	— pCt.
H	4.97	5.12	— »
N	6.33	—	6.25 »

Die Säure schmilzt bei 172°, löst sich leicht in Alkalien, nicht in Wasser und zeigt eine schwach saure Reaction. Ihr Silbersalz, welches sich an der Luft ziemlich lange unverändert weiss erhält, hat die Zusammensetzung $C_6H_5O_4(OAg)(NH C_{10}H_7)_2$ und enthielt 19.44 pCt. Silber (der Theorie nach 19.67 pCt.).

Vermischt man eine heisse concentrirte Lösung von Citronensäure (1 Mol.) in absolutem Alkohol mit Naphtylamin (1 Mol.), so scheiden sich beim Erkalten mikroskopische, schwach rosa gefärbte Warzen ab, welche mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bei 89° schmelzen. Die Analyse zeigte, dass das einbasisch citronensaure Naphtylamin, $C_6H_5O_4(OH)_3C_{10}H_9N$, vorlag.

Theorie für $C_{16}H_{17}NO_7$	Versuch		
	I.	II.	III.
C	57.31	57.14	— 5.27 pCt.
H	5.07	5.19	— 5.11 »
N	4.17	—	4.20 — »

Das Salz löst sich leicht in Alkohol, Aether, Nitrobenzol und Wasser, schwieriger in Benzol.

Aus dem Salz könnte durch Schmelzen unter Wasserabspaltung die Citromonnaphtylaminsäure entstehen:

$$C_6H_5O_4(OH)_3(C_{10}H_9N) = C_6H_5O_4(OH)_2(NHC_{10}H_7) + H_2O;$$

dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es resultirte stets das Citrobinaphtylamid.

III. α -Naphtylamin.

Die α -Naphtylamin-Verbindungen verhielten sich im Wesentlichen analog denen der β -Reihe, nur machte ihre Reingewinnung einige Aenderungen bei ihrer Darstellung nöthig.

Derjenige Körper, welcher sich stets beim Zusammenschmelzen von Citronensäure und α -Naphtylamin bildet, ohne Rücksicht, ob man 1 Mol. Säure zu 1 Mol. oder 3 Mol. Amin nimmt, ist Citrobinaphtylamid, $N(C_{10}H_7).C_6H_5O_4.NH(C_{10}H_7)$.

Die Mischung erstarrt nach mehrstündigem Erhitzen auf 140—150° zu einer braunen, glasigen Masse, welche in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol, Nitrobenzol u. s. w. leicht löslich ist. Am zweckmässigsten reinigt man die Verbindung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig; Wasser fällt aus der Lösung den Körper als rein weisses krystallinisches Pulver. Das reine Citrobinaphtylamid krystallisirt aus Benzol in schönen, sechsseitigen Blättchen, vom Schmelzpunkt 194°. Die Analysen ergeben folgendes Resultat:

Theorie für $C_{26}H_{20}N_2O_4$	Versuch		
	I.	II.	III.
C 73.58	73.73	73.49	— pCt.
H 4.45	4.55	4.62	— »
N 6.60	—	—	7.07 »

In Salzsäure ist die Verbindung unlöslich.

Das Citrotrinaphtylamid, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7)_3$, entsteht unter denselben Umständen wie dasjenige der β -Reihe; die zu einem Glase erstarrte Masse löst sich mit Leichtigkeit in allen neutralen Lösungsmitteln und wird aus Eisessig mit Wasser ausgefällt. Der weisslich-violette Körper zeigt unter dem Mikroskop eine deutlich krystallinische Structur von rhombischen Prismen, verändert sich nicht durch Kochen mit Säuren oder Alkalien und schmilzt bei 129°. Das Resultat der Analyse war folgendes:

Theorie für $C_{36}H_{29}N_3O_4$	Versuch	
	I.	II.
C 76.19	76.11	— pCt.
H 5.11	5.20	— »
N 7.40	—	7.51 »

Die Citrobinaphtylaminsäure, $C_6H_5O_4(OH)(NHC_{10}H_7)_2$, bildet sich wie die β -Verbindung, wenn man das Citrobinaphtylamid ca. 6 Stunden auf 150—160° mit überschüssigem Ammoniak im Einschlussrohr erwärmt. Salzsäure scheidet aus der ammoniakalischen Lösung die Säure als gelblich gefärbtes Pulver ab, welches aus Alkohol in kleinen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 149° krystallisirt. Die alkoholische Lösung zeigt schwach saure Reaction. Die Analyse ergab:

Theorie für $C_{26}H_{22}N_2O_5$	Versuch		
	I.	II.	III.
C 70.58	70.40	—	70.45 pCt.
H 4.97	5.08	—	5.12 »
N 6.33	—	6.42	— »

Das Silbersalz der Säure, welches in Wasser schwer löslich ist, hat die Formel $C_6H_5O_4(OAg)(NHC_{10}H_7)_2$: gefunden 19.5, berechnet 19.67 pCt. Silber.

Auf die Darstellung des einbasisch citronensauren α -Naphtylamins (und der daraus event. erhältlichen Monaminsäure) musste verzichtet werden, da beim Verdunsten einer Lösung von je 1 Mol. Naphtylamin und Citronensäure über Schwefelsäure trotz mehrmaligem Entfärben mit Thierkohle, nur syrupdicke, dunkelviolette Massen resultirten, die aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden konnten.

557. Alexander Herzfeld: Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der organischen Substanz im Wasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

So allgemein man von der Bedeutung des Gehalts an organischer Substanz im Wasser für die Werthschätzung desselben überzeugt ist, so entbehren wir bekanntlich einer Methode, welche gestattet, selbige mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Die Titration mit Chamäleon in alkalischer Lösung giebt uns zwar Vergleichswerthe für den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff, gestattet aber keinen Rückschluss auf die Natur der vorhandenen Kohlenstoffverbindungen. Degener und Maercker¹⁾ haben daher bei ihren Untersuchungen über die Reinigung von Fabrikwässern für die Regierungscommission, welche unter dem Vorsitz des Oberpräsidenten der Provinz Sachsen, Hrn. v. Wolff, besteht, sich derselben Methode bedient, welche Wolff zur Bestimmung des Humus vorgeschlagen hat und welche auf Oxydation der organischen Substanz mittelst Chromsäure zu Kohlensäure beruht; letztere wird im Kaliapparat aufgefangen und gewogen. Degener²⁾ hat vorgeschlagen, auf diese Weise den Kohlenstoff und ausserdem mittelst Chamäleon den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff zu bestimmen. Das Verhältniss von Kohlenstoff und Sauerstoff gestattet uns dann ein Urtheil über den Grad der Oxydirbarkeit, dessen die vorhandene organische Substanz fähig ist.

Trotzdem ich nun bei der Bestimmung der organischen Substanz mit Chromsäure nach der sorgfältig durchgearbeiteten und deshalb sehr empfehlenswerthen Degener'schen Vorschrift arbeitete, kam ich bisweilen zu ganz ungläublichen Resultaten, indem viel mehr

¹⁾ Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie d. D. Reichs. Beilage zum Augustheft 1884.

²⁾ Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie d. D. Reichs. 1882. S. 62.