

nicht wohl aufrecht erhalten werden. Denn, während der erst formulirte Körper, wie es in der That der Fall ist, bei der Reduction das Hydrazon des Isatins geben muss, sollte der zweite ein anderes Reductionsproduct geben. Es erscheint nicht unmöglich, dass die Isomerie eine stereo-chemische ist, ähnlich den Isomerien, welche die Oxime zeigen. Freilich ist bei Hydrazonen bisher eine solche Art der Isomerie niemals beobachtet worden, aber es ist von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass die stereo-chemische Hypothese, welche Auwers und V. Meyer über das Hydroxylamin aufgestellt haben, auch auf das Phenylhydrazin Anwendung finden kann. Ebenso lässt sich die Theorie der isomeren Oxime von Hantzsch und Werner ohne Schwierigkeit auf die Hydrazone ausdehnen. Es hiesse indessen viel zu weit gehen, wollte man aus dem vereinzeltten Falle der Isomerie eines Hydrazons, welchen Fehrlin und ich studirt haben, schon jetzt allgemeinere Schlüsse ziehen, welche erst Berechtigung finden würden, wenn ähnliche Erscheinungen auch bei anderen Hydrazonen beobachtet werden sollten.

Heidelberg. Universitätslaboratorim.

599. K. Auwers und John A. Gardner: Zur Kenntniss der Tetramethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die früher¹⁾ im hiesigen Laboratorium untersuchte Tetramethylbernsteinsäure näher zu charakterisiren, wurde das Verhalten derselben gegen eine Reihe von Reagentien, in erster Linie Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin und Phosphorpentachlorid, geprüft. Bei diesen Versuchen trat von Neuem die Neigung der Säure zur Anhydridbildung in ausgesprochener Weise zu Tage, denn mehrfach entstand dieser Körper an Stelle der erwarteten Substanzen, und ebenso wurden bei der Einwirkung der genannten Agentien ausschliesslich dem Anhydrid entsprechende Verbindungen wie Imid, Anil u. s. w. gebildet.

Tetramethylbernsteinsäure und Ammoniak.

Löst man Tetramethylbernsteinsäure in überschüssigem, wässrigem Ammoniak und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockniss, so hinterbleiben glänzende, weisse Krystalle eines Ammoniumsalzes, dessen Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2011; XXIII, 293.

Bei der Destillation dieses Salzes entsteht nicht, wie erwartet wurde, das Imid der Säure, sondern alles Ammoniak wird abgespalten und es destillirt reines Säureanhydrid über, welches an seinem Schmelzpunkt 147° und seinen sonstigen Eigenschaften erkannt wurde.

Die gewünschte Umwandlung des Ammoniums Salzes kann jedoch erzielt werden, wenn man das Entweichen des Ammoniaks verhindert, d. h. wenn man das Salz im geschlossenen Rohr erhitzt. Als zwei Gramm Ammoniums Salz einige Stunden in dieser Weise auf 230° erhitzt worden waren, befand sich in dem Rohr eine harte Krystallmasse, welche nahezu völlig reines Tetramethylbernsteinsäureimid

C_6H_{12} $\begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix}$ NH darstellte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus einer

Mischung von Benzol und Ligroïn zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 187° , welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht mehr verändert wurde.

Den gleichen Körper erhält man, wenn man Tetramethylbernsteinsäureanhydrid mit wässrigem Ammoniak 1—2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Der Inhalt des Rohres stellt in diesem Falle einen Brei sehr dünner, flacher Nadeln dar, welche gleichfalls bei 187° schmelzen. Durch vorsichtiges Eindampfen des ammoniakalischen Filtrates kann man eine weitere Menge desselben Körpers gewinnen, doch ist die oben beschriebene Darstellungsmethode vorzuziehen.

Analysen, zu denen Proben verschiedener Darstellung dienten, ergaben Zahlen, die für die Formel eines Imids stimmten.

- I. 0.2159 g Substanz gaben 0.4898 g Kohlensäure und 0.1672 g Wasser.
 II. 0.2581 g Substanz gaben 20.6 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 749 mm Druck.
 III. 0.0811 g Substanz gaben 6.6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 756 mm Druck.

| Ber. für $C_6H_{10}NO_2$ | | Gefunden | | |
|--------------------------|-------|----------|------|--------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 61.93 | 61.87 | — | — pCt. |
| H | 8.38 | 8.61 | — | — » |
| N | 9.03 | — | 8.82 | 9.16 » |

Der Körper krystallisirt in flachen Nadeln, die bereits auf dem Wasserbade zu sublimiren beginnen, bei höherer Temperatur glatt destilliren. Das Imid lässt sich aus heissem Wasser, von dem es reichlich aufgenommen wird, ohne Veränderung umkrystallisiren. In Ligroïn ist es schwer löslich, in allen übrigen Lösungsmitteln sehr leicht.

Tetramethylbernsteinsäure und Anilin.

Erhitzt man 1 Molekül Tetramethylbernsteinsäure mit 2 Molekülen Anilin wenige Augenblicke zum Sieden, so erstarrt das Reactions-

product beim Abkühlen zu einer dicken Masse concentrisch gruppirter Nadeln. Man befreit dieselben durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von überschüssigem Anilin und krystallisirt sie aus heissem, verdünntem Alkohol oder aus Benzol-Ligroin um. Man erhält auf diese Weise hübsche Nadeln, welche constant bei 88° schmelzen und die Zusammensetzung des Tetramethylbernsteinsäureanils besitzen.

- I. 0.1237 g Substanz gaben 0.3295 g Kohlensäure und 0.0840 g Wasser.
 II. 0.1335 g Substanz 7.0 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 759 mm Druck.

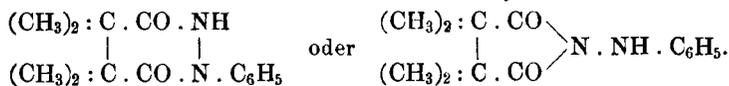
| | Ber. für $C_{14}H_{17}NO_2$ | Gefunden | |
|---|-----------------------------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 72.72 | 72.64 | — pCt. |
| H | 7.36 | 7.54 | — » |
| N | 6.06 | — | 6.10 » |

Lässt man überschüssiges Anilin bei Wasserbadtemperatur auf die Säure einwirken, so ist der Verlauf der Reaction der gleiche: auch in diesem Falle wird nicht das Anilid $C_6H_{12} < \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, sondern das Anil der Säure, $C_6H_{12} < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \cdot C_6H_5$, gebildet, wie die Eigenschaften, sowie die Bestimmung des Stickstoffgehaltes des entstandenen Körpers zeigten.

Das Anil ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht dagegen in den übrigen Lösungsmitteln.

Tetramethylbernsteinsäure und Phenylhydrazin.

Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Tetramethylbernsteinsäure, sowie die Behandlung des Reactionsproductes geschah in derselben Weise wie eben angegeben. Gleichgültig ob man 1 oder 2 Moleküle Phenylhydrazin auf 1 Molekül Säure anwendet, erhält man einen Körper, der in breiten, flachen, glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 124° schmilzt. Seine Constitution entspricht der Formel



- I. 0.0537 g Substanz gaben 0.1357 g Kohlensäure und 0.0370 g Wasser.
 II. 0.0511 g Substanz gaben 5.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 753 mm Druck.

| | Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O_2$ | Gefunden | |
|---|-------------------------------|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 68.29 | 68.90 | — pCt. |
| H | 7.32 | 7.65 | — » |
| N | 11.38 | — | 11.75 » |

In ihren Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Hydrazinverbindung dem Anil; auch lässt sie sich wie jenes unzersetzt verflüchtigen.

Tetramethylbernsteinsäure und Chlorphosphor.

Versuche, das Chlorid der Tetramethylbernsteinsäure darzustellen, blieben erfolglos. Als 1 Molekül Säure mit 2 Molekülen Phosphor-pentachlorid erwärmt wurde bis sich keine Salzsäure mehr entwickelte, und man darauf das gebildete Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirte, blieb die gesammte Menge der Säure in Form ihres Anhydrids zurück, welches nach einmaliger Krystallisation aus Ligroin rein war. Ebenso wenig führte mehrstündiges Erhitzen des Anhydrids mit Phosphor-pentachlorid im Rohr auf 100° zum Ziel: das Anhydrid blieb hierbei unverändert. Auch die Einwirkung von überschüssigem Phosphoroxychlorid auf das trockene Natriumsalz der Säure lieferte als einziges Reactionsproduct das Säureanhydrid, und in gleicher Weise wurde dieser Körper noch bei einer Reihe ähnlicher Versuche erhalten.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Tetramethylbernsteinsäure, wie die übrigen Bernsteinsäuren Fluoresceinkörper zu liefern vermag. Die Substanz, welche aus der Säure und Resorcin in der üblichen Weise erhalten wurde, stellte ein amorphes Pulver dar, welches sich in alkalischen Flüssigkeiten mit rother Farbe und sehr schöner, grüner Fluorescenz auflöste. Wenn auch wegen der geringen Menge des Materials von einer vollständigen Reinigung und Analyse Abstand genommen werden musste, so zeigt doch das erwähnte Verhalten des Körpers, dass er in der That der Fluoresceingruppe angehört.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

600. A. Zehra: Ueber einige Derivate der *m-p*-Diamidobenzoësäure.

(Eingegangen am 8. December.)

Ueber die Diamidobenzoësäuren ist seit ihrer Entdeckung nur wenig gearbeitet worden, und es bot daher ein gewisses Interesse, eine Anzahl von erst in neuerer Zeit bekannt gewordenen Reactionen auf die Diamidobenzoësäuren anzuwenden und speciell auf eine *o*-Diamidobenzoësäure. Es wurde nun die noch am leichtesten zugängliche *m-p*-Diamidobenzoësäure gewählt und zu deren Herstellung im Allgemeinen der von Kaiser ¹⁾ angegebene Weg eingeschlagen, der

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2950.