

Die concentrirte salzsaure Lösung des Phenmiazins mit concentrirtem wässrigem Platinchlorid versetzt giebt eine gelbe krystallinische Fällung; mit wenig Wasser gewaschen und bei 100<sup>o</sup> getrocknet, wurde Platin erhalten:

Ber. für (C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> · HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Gefunden
Pt 29.6	29.4 pCt.

Die oben angegebene Reaction ist eine allgemeine. An Stelle der Acetylgruppe kann man ebenso andere Säureradiale nehmen. Aus der Propionyl- und Benzoylverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds erhielt ich mit Ammoniak die entsprechenden Phenmiazinderivate.

Gerade so wie die Aldehydgruppe reagirt auch die Keton- und Carboxylgruppe, wie ich mit Hrn. Ed. Burkart gefunden habe. Acetyl-*o*-amidoacetophenon giebt, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, das Phendimethylmiazin vom Siedepunkt 243<sup>o</sup>.

Es sind Versuche im Gange, die Reaction zwischen Amidobenzaldehyd, Säureamiden und Harnstoff zu studiren.

Ausführlicher soll nach Abrundung dieser Arbeit berichtet werden.

### 88. Christian Göttig: Ueber die Bildung zusammengesetzter Aether der Chlorhydrine sowie einen bisher nicht bekannten Ester des Dichlorhydrins.

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

Während nach früheren, namentlich von Berthelot ausgeführten Untersuchungen<sup>1)</sup> aus erwärmten Gemischen von Säuren und Glycerin durch Behandlung mit Salzsäure in einzelnen Fällen die bezüglichen Glycerinester erhalten wurden, gelang es mir, bei höherer Temperatur auf demselben Wege verschiedene Ester der Chlorhydrine zu erhalten, von denen ich bis jetzt den Salicylsäuredichlorhydrinester, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> <  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \end{matrix}$  · OC<sub>3</sub>H<sub>5</sub> · Cl<sub>2</sub>, rein gewonnen und untersucht habe.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde eine heissgesättigte Lösung von Salicylsäure in Glycerin etwa 9 Stunden unter Erhitzung im Kochsalzbade mit Salzsäuregas behandelt, wobei sich unter Vergrößerung des Volumens eine schwere öartige Substanz zu Boden setzte, von welcher ein grösserer Theil nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte.

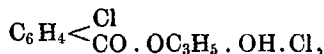
<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [3] 41, 216 ff.; Ann. Chem. Pharm. 8, 310; ebendas. 92, 302.

Die Krystalle wurden von der flüssigen Beimengung getrennt, mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und untersucht. Die Verbrennungen geschahen mit Bleichromat und vorgelegtem Silber, die Chlorbestimmungen unter Benutzung von chlorfreiem Natronkalk.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Resultate:

Berechnet		Gefunden				
für $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO \end{matrix} . OC_3H_5 . Cl_2$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	120    48.31	48.61	48.86	—	48.4	48.18 pCt.
H	10    4.01	4.06	4.34	—	4.2	4.31 »
Cl	70.74    28.48	27.98	27.82	27.9	27.87	— »
O	48    19.21	—	—	—	—	— »
<hr/>						
248.74    100.00						

Diese Zahlen entsprechen der oben angenommenen Formel, doch würde neben dem Ester des Dichlorhydrins auch der isomere Monochlorbenzoësäureester eines Monochlorhydrins,



zunächst als möglich bezeichnet werden können.

Für die Annahme der ersteren Formel erscheinen jedoch folgende Gründe bestimmend:

1. Beim Verseifen des fraglichen Aethers unter mässigem Erwärmen mit Natronhydrat oder Kalihydrat entstand auf Zusatz von Salzsäure bei zahlreichen Versuchen stets nur Salicylsäure.

Wäre der Ester entsprechend der zweiten Formel constituirt, so hätte wenigstens theilweise Orthochlorbenzoësäure sich bilden müssen.

2. Bei der erwähnten Verseifung zersetzte sich der Aether mit überschüssigem Alkali erhitzt bei etwa 100° C. unter sehr heftiger Reaction und Entwicklung eines flüchtigen Stoffes, welcher aufgefangen und untersucht wurde. Derselbe erwies sich als eine stark ätherisch und chloroformähnlich riechende, schwere, chlorhaltige Flüssigkeit von brennend süßem Geschmack, welche in Wasser sehr wenig löslich war und zwischen 115—125° C. siedete, demnach war es Epichlorhydrin.

Auch aus dieser Reaction lässt sich schliessen, dass der betreffende Körper ein Ester des Dichlorhydrins und nicht ein solcher des Monochlorhydrins war, weil sich das Epichlorhydrin nicht aus Monochlorhydrinen, sondern nur aus Dichlorhydrinen bei Gegenwart von Alkalien bildet.

Hinsichtlich der Entstehung des Salicylsäure-Dichlorhydrinesters erscheint es wahrscheinlich, dass sich derselbe aus  $\alpha$ -Dichlorhydrin, welcher Körper zum grossen Theil bei der hier angewandten Temperatur zunächst erzeugt wird, durch Einwirkung auf Salicylsäurechlorid

oder Salicylsäure gebildet hat, doch ist es nach analogen Vorgängen<sup>1)</sup> nicht ausgeschlossen, da neben  $\alpha$ -Dichlorhydrin auch  $\alpha$ -Monochlorhydrin als primäres Product vorhanden sein konnte, dass dieser Ester aus  $\alpha$ -Monochlorhydrin und Salicylsäurechlorid unter Umlagerung eines Chloratoms sowie unter Abspaltung von Wasser entstand.

Der Salicylsäure-Dichlorhydrinester bildet, aus Alkohol krystallisiert, weisse säulenförmige Krystalle vom spec. Gewicht 1.331, welche zu einer öllartigen Flüssigkeit bei ca. 44<sup>o</sup> C. schmelzen und schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Verreiben fettartige Beschaffenheit annehmen. Die Substanz ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, aber kaum in Wasser löslich.

Ich bin im Begriff, die neben diesem Ester entstehenden flüssigen Producte zu untersuchen, sowie auch mit Metaoxybenzoesäure, Paraoxybenzoesäure etc. in gleicher Weise Versuche zu unternehmen.

Berlin, den 16. Februar 1891.

#### 89. F. Klingemann und W. F. Laycock:

##### Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf die Oxylepidene<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem haben Japp und Klingemann<sup>2)</sup> die zwischen dem  $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol und dem sogenannten nadelförmigen Oxylepiden, dem Dibenzoylstilben, herrschende Analogie durch genaue Vergleichung einer Reihe von Reactionen beider ungesättigten  $\gamma$ -Diketone klar gelegt. Namentlich haben sie gezeigt, dass die beiden aus diesen Diketonen durch Erhitzen entstehenden isomeren Verbindungen der Klasse der Lactone zugehören und dass sie ihre Bildung einer Wanderung der Phenylgruppen innerhalb des Moleküls verdanken, die an die Bildung der Benzilsäure aus dem Benzil erinnert. In zwei Punkten wurde jedoch in der vorher erwähnten Arbeit die Analogie zwischen den beiden Verbindungsreihen noch nicht festgestellt, nämlich in ihrem Verhalten gegen Ammoniak und Amine und gegen Phenylhydrazin. Letztere Reaction wird von dem einen von uns in Bälde näher beschrieben werden, über erstere erlauben wir uns an dieser Stelle zu berichten.

<sup>1)</sup> Auszug aus einer im Journ. Chem. Soc. 1891 p. 140 erschienenen Mittheilung.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1890, p. 662; diese Berichte XXIII, Ref. 637.