

vom angewandten Methan. Derselbe ist aber kein Nitrosamin, sondern eine Nitroverbindung, Er löst sich mässig schwer in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen gelben Nadeln. Der Schmelzpunkt 163° , sowie eine Stickstoffbestimmung (gefunden 17.19 pCt., berechnet 16.9 pCt.) zeigen, dass *p*-Nitrodimethylanilin vorlag. Dasselbe gab reducirt und bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit Eisenchlorid oxydirt die Methylenblaureaction. Aus der abfiltrirten salzsauren Lösung fällten Alkalien ein braunes Oel, welches nach längerem Stehen theilweise fest wurde. Die Krystalle wurden durch Aufstreichen auf Thonteller von Oel befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden weisse Blättchen erhalten, welche sich durch den Schmelzpunkt von 93° als unverändertes Tetramethyldiamidodiphenylmethan erwiesen.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass bereits Wurster und Schobig¹⁾ eine ähnliche Einwirkung der salpetrigen Säure beim Tetramethyl-*p*-phenylendiamin beobachtet haben. Indem sie zu einer Lösung dieses Körpers in Eisessig salpetrigsaures Natrium setzten, erhielten sie unter anderen Verbindungen auch das Nitrosamin des Trimethyl-*p*-phenylendiamins, aus dem sie durch Zersetzung das Trimethyl-*p*-phenylendiamin dargestellt haben.

518. Hugo Erdmann: Ueber die Condensation der Lävulinsäure mit Aldehyden.

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

A. Ludwig und E. A. Kehler²⁾ haben soeben die Einwirkung des Furfurols auf eine alkalische Lösung von lävulinsaurem Natrium zu untersuchen begonnen. Sie betonen mit Recht, dass die Fähigkeit der Lävulinsäure, sich gleich anderen Ketonen in alkalischer Lösung mit Aldehyden zu condensiren, bereits seit längerer Zeit vielen Chemikern bekannt war. Die Herren Ludwig und Kehler haben aber übersehen, dass diese vielfach beobachtete, jedoch früher nie genauer verfolgte Reaction der Lävulinsäure von Herrn Dr. Henke und mir namentlich am Benzaldehyd eingehend studirt worden ist, worüber eine Mittheilung bereits im vorigen Jahre erschien³⁾. Unsere Unter-

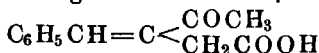
¹⁾ Diese Berichte XII, 1809.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2776.

³⁾ H. Erdmann, über β - und δ -Benzalävulinsäure, Ann. Chem. Pharm. 258, 129; diese Berichte XXIII, (Ref.) 576.

suchung hat das überraschende Resultat ergeben, dass die Condensation des Aldehyds mit lävulinsäurem Natrium in alkalischer Lösung völlig anders verläuft als die Einwirkung des Aldehyds auf Lävulinsäure in saurer Lösung unter Anwendung wasserentziehender Mittel (Natriumacetat, Chlorwasserstoff).

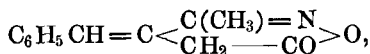
Nur in saurer Flüssigkeit entsteht die β -Benzallävulinsäure¹⁾



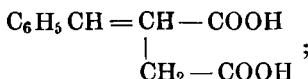
vom Schmelzpunkt 125°, in alkalischer Lösung dagegen die bei 120° schmelzende δ -Benzallävulinsäure



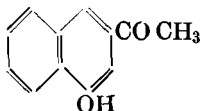
Die β -Säure liefert mit Hydroxylamin²⁾ unter Austritt zweier Wassermoleküle das neutrale Benzlävoxim (Schmp. 94°):



bei Oxydation die Benzalbernsteinsäure³⁾ oder Phenylitaconsäure⁴⁾ (Schmp. 172°)



der Umwandlung in ein Benzalangelicalacton durch Wasserabspaltung scheint sie nicht fähig⁵⁾, geht vielmehr bei der Destillation in 3-Acetonaphthol



(Schmp. 174°) über⁶⁾.

Die δ -Benzallävulinsäure bildet dagegen ein normales Oxim⁷⁾ mit sauren Eigenschaften (Schmp. 149°) und ist der Oxydation zu einer zweibasischen Säure unfähig; durch Wasserentziehung erhält man aus ihr kein Naphtolderivat, sondern einen Kohlenwasserstoff; neben ihr findet sich das um ein Molekül Wasser ärmere Benzalangelicalacton (Schmp. 90—91°).

Gegenüber diesen Thatsachen sind die Schlüsse nicht haltbar, welche Ludwig und Kehler aus ihren Versuchen ziehen: »Falls

1) H. Erdmann, diese Berichte XVIII, 3441; Ann. Chem. Pharm. 254, 182.

2) H. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 254, 184.

3) F. Henke, über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Lävulinsäure (Inaugural-Dissertation, Halle 1891), Seite 20.

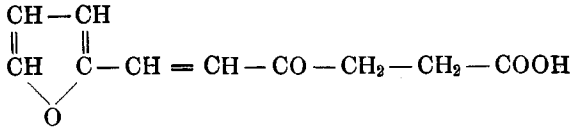
4) Fittig und Leoni, Ann. Chem. Pharm. 256, 68.

5) H. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 254, 186.

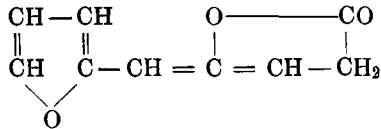
6) Dasselbst Seite 197 ff.

7) H. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 258, 132.

die Condensation der Lävulinsäure mit dem Furfurol in analoger Weise verläuft wie mit dem Benzaldehyd¹⁾, so kommt der von Ludwig und Kehler gewonnenen Säure (Schmp. 113°) nicht die ihr von den Entdeckern unter der citirten Voraussetzung gegebene Constitution zu, sondern sie ist eine δ -Furfurallävulinsäure

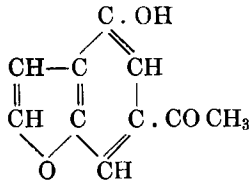


und als ihr Begleiter wird sich in sehr geringer Menge ein δ -Furfuralangelicalacton

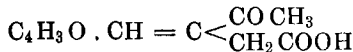


vorfinden. Dieser Begleiter veranlasst vielleicht die Schmelzpunktunregelmässigkeiten, welche Ludwig und Kehler aufgefallen sind.

Die Destillation der Säure, von welcher sich Ludwig und Kehler besonders interessante Ergebnisse versprechen, wird voraussichtlich keine wohlcharakterisirten Substanzen, jedenfalls kein dem 3-Aceto-1-naphthol entsprechendes Derivat

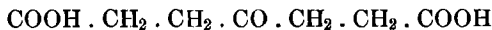


zu Tage fördern, da dieses nur aus der β -Furfurallävulinsäure



entstehen könnte, zu deren Gewinnung man das Furfurol mit Lävulinsäure in saurer Lösung wird condensiren müssen.

Dagegen verspricht die Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoffgas auf die δ -Furfurallävulinsäure höchst interessante Resultate. Da die Furfuracrylsäure durch diese Agentien in den Ester der Acetondieessigsäure



übergeht²⁾, so lässt sich hoffen, dass man aus der δ -Furfurallävulin-

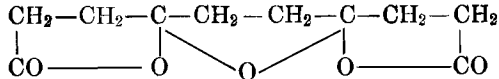
¹⁾ Ludwig und Kehler, diese Berichte XXIV, 2778.

²⁾ Marckwald, diese Berichte XX, 2813; XXI, 1398; Volhard, Ann. Chem. Pharm. 253, 235.

säure eine Acetylaceton-diessigsäure oder normale Dilävulinsäure
 $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
 erhalten wird.

Bedenkt man, wie wesentliche Aufschlüsse über die Natur der γ -Ketonsäuren die Untersuchung der Acetondiessigsäure¹⁾ bereits geliefert hat, so erhellet, wie wichtig für die Frage nach der Lagerung der Atome in normalen Kohlenstoffketten das Studium einer solchen γ -Diketon- γ -dicarbonsäure werden könnte.

Das Anhydrid einer solchen Dilävulinsäure würde voraussichtlich die Constitution



besitzen und leicht in eine symmetrische Furfurandipropionsäure, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$, übergehen.

Ich nehme an, dass die Herren Ludwig und Kehler sich das Studium der aus Lävulinsäure und Furfurol entstehenden Verbindungen nicht haben durch ihre Mittheilung ausschliesslich reserviren wollen. Denn dies Gebiet verspricht nach so vielen Richtungen interessante Resultate, dass ich es lebhaft bedauern würde, wenn man dasselbe nicht von mehreren Seiten gleichzeitig nach verschiedenen Gesichtspunkten in Angriff nähme.

Halle a/S., 15. October 1891.

519. Paul Jannasch und Carl J. Franzek: Ueber neue quantitative Trennungen von Mangan und Nickel, Mangan und Kobalt und von Mangan, Nickel und Kobalt.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einiger Zeit gelang es dem Einen von uns, gemeinschaftlich mit Hrn. Mac Gregory²⁾, genau und sicher diejenigen Bedingungen festzustellen und klarzulegen, unter welchen eine äusserst bequeme und scharfe quantitative Trennung von Mangan und Zink durch Wasserstoffsperoxyd (in stark ammoniakalischer Lösung und bei Gegenwart von sehr viel Ammoniumchlorid) bewerkstelligt werden kann. Jetzt

¹⁾ J. Volhard, Ann. Chem. Pharm. 253, 206; Verhandlungen der 64. Versammlung deutscher Naturforscher zu Halle 1891.

²⁾ Journal f. prakt. Chem., Neue Folge, Bd. 43, 402.