

I.	C	35.62,	H	4.65,	Ag	46.18 pCt. ¹⁾
II.	C	35.22,	H	4.65,	Ag	46.57 » ¹⁾
III.	C	35.27,	H	4.71,	Ag	45.83 »

Berechnet für $C_7H_{11}O_2Ag$

C	35.74,	H	4.68,	Ag	45.95 pCt.
---	--------	---	-------	----	------------

Berechnet für $C_7H_9O_2Ag$

C	36.05,	H	3.86,	Ag	46.35 »
---	--------	---	-------	----	---------

Die erste Analyse bezieht sich auf ein Salz aus der umkrystallisirten Säure, die zweite auf ein Salz aus abgepresster Säure, und die dritte erhielt ich durch fractionirte Fällung eines Gemenges von krystallinischer und flüssiger Säure.

Ausser der Hexahydrosäure enthält das Rohproduct noch eine krystallinische Säure von sehr niedrigem Schmelzpunkt und noch eine flüssige Säure. Diese beiden sind ungesättigter Natur; sie addiren Brom und entfärben Chamäleon. In kleiner Menge entsteht noch eine Säure, die über 260^0 siedet, und aus den niedrigeren Fractionen ist Valeriansäure isolirt worden, die sich offenbar bei fortgesetztem Kochen des Amylalkoholates bildet.

Ich denke, Herr Aschan wird mich entschuldigen, wenn ich die Untersuchung über die einbasischen hydroaromatischen Säuren fortsetzen werde.

Moskau, den 27. December 1891.

58. J. Mai: Einwirkung von Hydroxylamin auf *p*-Diazotoluolchlorid und Diazobenzolchlorid.

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die nähere Untersuchung der durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime²⁾ entstehenden Körper liess es wünschenswerth erscheinen, das Hydroxylamin als Stammsubstanz der Oxime statt letzterer zu verwenden. Es hat sich hierbei ein ebenso überraschendes als von früheren Untersuchungen abweichendes Resultat ergeben, so dass ich nicht zögere, dasselbe schon heute mitzuthemen. Die Reaction wurde zuerst von E. Fischer³⁾ ausgeführt. Derselbe gab moleculare

¹⁾ Das Porcellanschiffchen wurde dabei angegriffen. Die Quantität des Wasserstoffes lässt aber kein Bedenken über die Zusammensetzung der Säure.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3418.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 190.

Mengen von Diazobenzolsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung zusammen. Auf Zusatz von Sodalösung schied sich fast quantitativ Diazobenzolimid ab. Ich habe nun das Verfahren nur in der Weise abgeändert, dass das Diazobenzolchlorid zur alkalischen Hydroxylaminlösung unter Kühlen hinzugefügt wird, so dass sich letzteres im Ueberschusse befindet. Um den Reactionsverlauf quantitativ zu gestalten, verfährt man am besten folgendermaassen: 2 g *p*-Toluidin werden mit 5 g concentrirter Salzsäure zerrieben, alsdann bis zur Lösung mit Wasser versetzt und in gewöhnlicher Weise mit Kaliumnitrit diazotirt. 3 g salzsaures Hydroxylamin werden in Wasser gelöst und 4 g Kalihydrat hinzugefügt. Zu letzterer Lösung lässt man unter Kühlen das Diazotoluolchlorid tropfen. Die Anfangs farblose ölige Abscheidung färbt sich roth und nimmt eine festere Consistenz an. Gegen Schluss macht sich eine nicht unbeträchtliche Gasentwicklung bemerkbar. Hat letztere aufgehört, dann versetzt man mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction, wobei sich der feste Körper löst und ein Oel zurückbleibt, welches durch Schütteln mit Aether extrahirt wird. Die Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich ein fester Körper abscheidet. Das Filtrat liefert durch Ausäthern noch mehr von dieser Substanz. Dieselbe wurde durch Aussehen, Geruch, Schmelzpunkt und Darstellung der Acetylverbindung mit *p*-Toluidin identifizirt. Es ist demnach offenbar die Diazogruppe durch die Amidogruppe substituirt worden. Im Ganzen wurden so aus 5 g *p*-Toluidin 3 g wiedergewonnen.

Auf gleiche Weise wurde Diazobenzolchlorid in Anilin übergeführt. Das nebenbei entstehende Oel hat sich als Diazobenzolimid erwiesen.

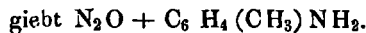
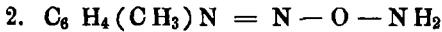
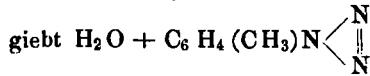
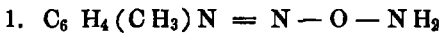
Ich habe nun weitere Versuche angestellt, um den Verlauf der Reaction zu erklären.

Zuerst musste der Einwand, dass die Diazolösung unverändertes Toluidin enthielte, dadurch beseitigt werden, dass dieselbe alkalisch gemacht und ausgeäthert wurde, wobei nicht die geringsten Mengen von *p*-Toluidin nachzuweisen waren.

Eine andere Erklärung der Bildung von Toluidin wäre alsdann darin zu finden gewesen, dass anfangs Diazotoluolimid entstand, welches durch das überschüssige Hydroxylamin zu Toluidin reduziert worden wäre. Zur Entscheidung wurde *p*-Diazotoluolimid mit alkalischer Hydroxylaminlösung längere Zeit behandelt, ohne dass sich jedoch eine Veränderung des ersteren constatiren liess.

Nehmen wir nun schliesslich an, die Reaction sei wie bei Anwendung von Oximen verlaufen und wir hätten also einen Körper von der Formel $C_6H_4(CH_3)N=N-O-NH_2$ als unbeständiges Zwischenproduct erhalten, so lassen sich alle Thatsachen ohne Schwierigkeit

erklären. Dieses Zwischenproduct würde sich dann nach zwei Richtungen zersetzt haben:



ad 1. Wie ich nachgewiesen habe war das nebenbei entstehende Oel Diazotoluolimid.

ad 2. Um den zweiten Reactionsverlauf zu beweisen, musste ich das bei der Operation entweichende Gas einer genaueren Prüfung unterziehen. Dasselbe wurde im Kohlensäurestrom über Kalilauge in drei Portionen aufgefangen und erwies sich als ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul, die ersteren Portionen enthielten mehr Stickstoff, die letzte überwiegend Stickoxydul. Durch Auffangen über Wasser und mehrmaliges Schütteln konnten 50 bis 60 pCt. absorbiert werden. Ausserdem überzeugte ich mich durch Einführung eines glimmenden Spahns von der Natur des Gases. Hiermit glaube ich den Uebergang des *p*-Diazotoluols in *p*-Toluidin erklärt zu haben.

Mit der Frage, ob das Zwischenproduct selbst zu fassen ist, bin ich noch beschäftigt.

Noch will ich hinzufügen, dass ich anstatt Hydroxylamin β -Methylhydroxylamin auf *p*-Diazotoluolchlorid einwirken liess. Dabei scheidet sich sofort ein krystallisirter Körper ab, dessen Untersuchung weiteres Licht über den Mechanismus der obigen Reaction werfen wird.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

54. J. Mai und K. Aschoff: Directe Darstellung des Collidins aus Collidindicarbonsäureäthylester.

[Aus dem Univ.-Laborat. Heidelberg.]

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die von Hantzsch angegebene Darstellungsweise des Collidins (Annal. 215, 26) zu vereinfachen, versuchten wir, dasselbe direct durch Erhitzen einer Mischung des Collidindicarbonsäureäthylesters mit Natronkalk zu erhalten. Zu dem Zwecke mischten wir 5 g dieses Esters mit ca. 25 g trockenem Natronkalk und unterwarfen das Gemenge in einem Retörtchen der Destillation, indem wir zuerst ganz