

aus der vorliegenden Substanz und Phenylhydrazin bereitete Product Aussehen und Schmelzpunkt (184—187°) des von jenen Autoren beschriebenen Dihydrazone des Diketohydrindens. Die Reaction zwischen dem Dinatriumsalz der Diketohydrindencarbonsäure und Jodmethyl ist demnach im Sinne der Gleichung:  $C_2H_4(CO)_2CNa CO_2Na + 2CH_3J = 2NaJ + CO_2 + C_6H_4(CO)_2C(CH_3)_2$  verlaufen.

Aehnlich der Phthalylessigsäure werden auch neutrale Phthalid-derivate der Formel  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} \begin{array}{l} CHX \\ O \end{array}$ , in welcher X einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet (z. B. Benzalptalid und Aethylidenptalid) durch Natriumäthylat in die isomeren Diketoverbindungen (z. B.  $\beta$ -Phenyl- resp.  $\beta$ -Methyldiketohydrinden) umgelagert. Herr stud. Felix Nathanson hat die einschlägigen Versuche durchgeführt und wird darüber demnächst an dieser Stelle berichten.

#### 186. G. Pulvermacher: Zur Kenntniss des Formaldehyds.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.: eingegangen am 13. April.]

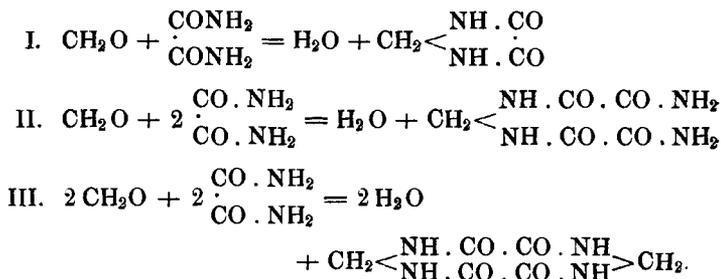
Bei der Einwirkung von vierzigprocentigem Formaldehyd auf die heissen alkoholischen Lösungen der drei Nitraniline<sup>1)</sup> hatten sich in der *o*-Reihe insofern Schwierigkeiten ergeben, als die Bildung des Methylendi-*o*-nitranilins,  $CH_2(NHC_6H_4NO_2)_2$ , nur bei jedesmaliger Verarbeitung von ca. 1 g *o*-Nitranilin in erwünschter Weise gelang, und auch dann war es erforderlich, die Reactionsflüssigkeit vor der Isolirung und weiteren Reinigung des Productes mehrere Tage stehen zu lassen. Durch eine geringe Modification des Verfahrens jedoch gestaltet sich die Condensation auch in der *o*-Reihe weit günstiger. Man braucht lediglich das *o*-Nitranilin in ganz verdünntem, etwa fünf- bis zehnprocentigem Alkohol zu lösen und zur heissen Flüssigkeit die Formaldehydlösung hinzuzufügen, um alsbald, genau wie in der *m*- und *p*-Reihe, die Ausscheidung des Reactionsproductes zu beobachten. Dasselbe zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den angegebenen Schmelzp. 195°. Die Ausbeute beträgt 86 pCt.

Das Verhalten der drei isomeren Methylendinitraniline gegen Reductionsmittel — und es sind hierbei alle üblichen Methoden bei den verschiedensten Temperaturen in Frage gezogen worden — haben zu dem Ergebniss geführt, dass mit der Umwandlung der Nitrogruppen in die Amidgruppen zugleich unter Wasseraufnahme eine Spaltung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2762.

eintritt. In allen Fällen wurde die Bildung des entsprechenden Phenylendiamins beobachtet und nachgewiesen.

Wie früher<sup>1)</sup> mitgeteilt worden ist, entstanden bei der Wechselwirkung zwischen Formaldehyd einerseits und Acetamid resp. Benzamid andererseits Methylendiacetamid resp. Methylendibenzamid, indem ein Molekül Formaldehyd in die beiden Amidogruppen von zwei Molekülen der betreffenden Säureamide eingriff. Amide von Dicarbonsäuren konnten nun, wenn sie überhaupt mit Formaldehyd in Reaction traten, in mannigfacher Weise verändert werden. Betrachten wir beispielsweise das Amid der Oxalsäure, so wäre zunächst die Bildung folgender Körper möglich:



Es lag somit die Hoffnung nahe, zu interessanten ringförmigen Gebilden zu gelangen. Fernerhin war auch der Fall denkbar, dass eine Methylengruppe für die beiden Wasserstoffatome einer Amidogruppe substituierend eintrat, und endlich konnten beide Amidogruppen in dem zuletzt erwähnten Sinne verändert werden.

Die diesbezüglichen Versuche, welche mit Phtalamid, Oxamid, Malonamid und Succinamid ausgeführt wurden, haben, wie gleich bemerkt werden mag, nur bei dem Phtalamid zu einem neuen Reactionsproduct geführt; allerdings ist die Umsetzung zwischen Formaldehyd und Phtalamid nach keiner der vorstehend angedeuteten Richtungen verlaufen.

#### Formaldehyd und Phtalamid.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Amid der Phtalsäure von vierzigprocentiger Formaldehydlösung selbst bei mehrwöchentlichem Stehenlassen des Reaktionsgemenges nicht angegriffen; erhitzt man jedoch im geschlossenen Rohr auf 100°, so geht das Amid nach und nach in Lösung. Wenn nichts Ungelöstes mehr vorhanden ist, was bei Anwendung von 10 g Amid nach etwa fünf Stunden der Fall ist, giesst man den Rohrinhalt in eine Porzellanschale. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Die Masse wird zur Entfernung des im Ueberschuss angewendeten Formaldehyds mit kaltem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 304.

Wasser gewaschen, dann abgesogen und auf Thon getrocknet. Aus der heissen benzolischen Lösung des so erhaltenen Productes krystallisiren beim Erkalten prismatische Stäbchen, welche glatt bei 144° schmelzen und den Analysen zufolge die Zusammensetzung  $C_9 H_7 NO_3$  besitzen.

Analyse: Ber. Procente: C 61.02, H 3.95, N 7.91.

Gef. » » 60.86, » 3.70, » 7.94, 8.00.

Bei näherer Untersuchung erwies sich die Verbindung als eine Säure; ihre mit wässrigem Ammoniak in gelinder Wärme neutralisirte Lösung gab mit Silbernitrat ein weisses pulveriges, nicht lichtempfindliches Silbersalz, welches, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung  $C_9 H_6 NO_3 Ag$  zeigte:

Analyse: Ber. Procente: Ag 38.03.

Gef. » » 38.35.

Demnach ist die neue Verbindung als



anzusprechen; ihre Bildung ist durch eine von der wässrigen Formaldehydlösung bewirkte partielle Verseifung des Phtalamids zu erklären, während in der intact gebliebenen Amidgruppe beide Wasserstoffatome durch die Methylengruppe ersetzt worden sind.

Die Molecularformel wurde nach der Raoult'schen Methode festgestellt. Als Lösungsmittel diente Eisessig.

Ber. für  $C_9 H_7 NO_3$ : 177.

Gef. » » 169.

Die Methylenphthalaminsäure löst sich leicht in Alkohol und in Eisessig, ziemlich leicht in Aether; in kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich; zu ihrer Reinigung eignet sich das Benzol, von welchem sie in der Kälte nur sehr schwer, leicht in der Hitze aufgenommen wird.

Die Säure zeichnet sich nicht durch grosse Beständigkeit aus; schon beim kurzen Kochen mit Wasser tritt deutliche Entwicklung von Formaldehyd auf und aus der wässrigen Flüssigkeit scheiden sich dann schöne Krystalle aus, welche durch ihren Schmelzpunkt (230°) sowie durch sonstige Eigenschaften (Sublimation und Bildung der charakteristischen Kaliumverbindung) als Phtalimid erkannt wurden. Man darf daher, um diese Zersetzung der Methylenphthalaminsäure durch Wasser, welche allmählich auch weit unter dem Siedepunkte desselben vor sich geht, zu vermeiden, beim Neutralisiren mit wässrigem Ammoniak behufs Darstellung des Silbersalzes nur in ganz gelinder Wärme arbeiten.

#### Formaldehyd und Oxamid.

Diese beiden Substanzen treten auch bei andauernder Digestion bei 100° nicht mit einander in Reaction. Erst nach fünfstündigem

Erhitzen auf 130° war eine Veränderung des Rohrinhalts bemerkbar. Derselbe erwies sich als eine gelbbraune Krystallmasse, welche abgesogen und durch Waschen mit kaltem Methylalkohol farblos erhalten wurde. Die aus der heissen wässrigen Lösung des so gereinigten Productes durch Zusatz von Methylalkohol ausgeschiedenen, concentrisch gruppirten Nadelchen stellten, wie sich bei näherer Untersuchung ergab, nichts anderes als oxalsaures Ammonium dar.

Analyse: Ber. Procente: C 19.35, H 6.45, N 22.58.  
Gef. » » 19.39, » 6.46, » 22.64.

Es hat mithin der Formaldehyd auf das Oxamid nicht eingewirkt; die beim Phtalamia durch die Gegenwart des Wassers bedingte partielle Verseifung ist beim Oxamid eine vollständige.

Mit Malonamid und Succinamid wurden syrupartige Reactionsproducte erhalten, aus denen analysenfähige Substanzen nicht isolirt werden konnten.

### 187. Ch. M. van Deventer: Berichtigung zur Mittheilung über die gasometrische Bestimmung von Nitriten mittels der Schäffer'schen Reaction.

(Eingegangen am 10. April.)

Vor einigen Wochen habe ich eine Methode beschrieben zur gasometrischen Bestimmung von Nitriten aus der Menge Stickoxyd, welche sich im Eudiometer aus einem gemessenen Volum Nitritlösung entwickelt, nach Zusatz von Ferrocyankalium und Essigsäure<sup>1)</sup>. In dieser Mittheilung wurde gesagt, dass man das abgelesene und in der üblichen Weise corrigirte Volum des Stickoxydes um fünf Procente der hinterbliebenen Flüssigkeitsmenge erhöhen soll, wegen der Löslichkeit des Stickoxydes in der Flüssigkeit.

Es hat sich aber kurz nachher herausgestellt, dass eine zur Messung der Nitritlösung benutzte Pipette mit einem grossen Fehler behaftet war, so dass, wenn auch eine Uebereinstimmung mit der Permanganatmethode zutraf, das absolute Resultat, und somit die angegebene Correction für die Löslichkeit des Stickoxydes, ungenau war.

Eine neue Reihe von Versuchen zur Bestimmung der fraglichen Correction hat ergeben, dass dieselbe zu drei Procent der Flüssigkeitsmenge<sup>2)</sup> angenommen werden muss, indem man die Versuche mit sehr verschiedenen Mengen Nitritlösung anstellte und somit die absolute Menge des gelösten Stickoxydes jedesmal einen sehr verschiedenen Werth hatte.

Es ergibt sich also, dass, wenn die im Eudiometer hinterbleibende Flüssigkeit auch nur eine sehr verdünnte Salzlösung ist, die Löslichkeit des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 592.

<sup>2)</sup> Die Temperatur war bei diesen Versuchen 10° C.