

fällt, die ihrem Aussehen nach frisch gefälltem Eisenoxydhydrat sehr ähnlich ist und nach dem Trocknen bei 100° identisch mit dem oben erwähnten Körper $P(NH Ag)_2(O Ag)_3 OH$ zusammengesetzt zu sein scheint. Sie explodirt schwach beim Erhitzen und geht beim Kochen mit Wasser unter Wasserverlust in das rothe Salz über.

Wird die Gallerte soweit verdünnt, dass sie nur noch 2—3 pCt. kaustisches Alkali enthält, wobei sie farblos bleibt, und wird sie dann gekocht, so setzt sie ein braunes amorphes Salz ab, welches das Aussehen von Silberoxyd hat; trotzdem hat es eine constante Zusammensetzung, die durch die Formel $P \left\langle \begin{matrix} (NH Ag)_2 \\ (O Ag)_3 \end{matrix} \right\rangle$ ausgedrückt wird. Im trocknen Zustande explodirt es heftig beim Reiben, Erhitzen oder Zusammenbringen mit Schwefelsäure.

Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, Salze mit mehr als 5 Atomen Silber darzustellen. Hier möge noch bemerkt werden, dass alle diese Salze leicht in einander übergeführt werden können.

Nach den oben angeführten Thatsachen zu schliessen, erscheint es als sicher, dass die Diamidphosphorsäure im Stande ist, sich mit einem Moleküle Wasser oder Basis zu verbinden und so das Diamid der fünfbasischen Phosphorsäure zu bilden, in welcher die Amidgruppen dieselbe Rolle spielen wie Hydroxyl, da ein Atom Wasserstoff in denselben durch Metall ersetzt werden kann.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt mit der Absicht, das Triamid und die entsprechende fünfbasische Säure zu erhalten und auch, wenn möglich, die Salze der Pentahydroxylphosphorsäure.

Diese Untersuchung wird in ausführlicher Form im American Chemical Journal erscheinen.

University of Chicago, Januar 1894.

101. O. Kühling: Ueber die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf para-substituirte Aniline.

(Eingegangen am 22. Februar.)

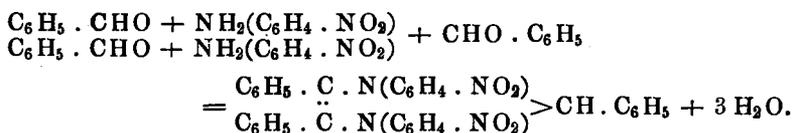
Die vorliegende Untersuchung bezweckte das Verhalten aromatischer Aldehyde gegenüber solchen primären aromatischen Aminen, in welchen die Parastellung zur Amidogruppe substituiert ist, unter dem Einfluss starker Säuren zu studiren. Die Bildung von Benzylidenverbindungen ist unter diesen Umständen ebenso ausgeschlossen, wie die Entstehung von Triphenylmethanderivaten. Ich erwartete daher, dass die eventl. eintretende Reaction unter Eingreifen der CHO-Gruppe der Aldehyde in die der Amidogruppe benachbarte

Orthostellung der Aniline verlaufen und zu Acridinderivaten führen würde.

Condensationsproducte werden nun in der That von einigen negativ substituirtten Anilinen gebildet, doch hat die Untersuchung ergeben, dass die erhaltenen Verbindungen nicht, wie erwartet, aus gleichen Molekülen der Componenten, sondern aus 3 Aldehyd- und 2 Anilinmolekülen entstehen.

Dieser analytische Befund, die Beständigkeit der Producte gegen Säuren und Alkalien, ihre Schwerlöslichkeit und relativ hohen Schmelzpunkte lassen dieselben wohl ziemlich zweifellos als Derivate des Dihydroimidazols erscheinen.

Beispielsweise würde die unten beschriebene, aus *p*-Nitranilin und Benzaldehyd erhaltene Verbindung dem folgenden Bildungsschema entsprechen:



Von den zur Untersuchung herangezogenen Anilinderivaten liefert übrigens nur *p*-Nitranilin einigermaßen erheblichere Ausbeuten. *p*-Chloranilin und *p*-Amidophenol geben zwar ähnliche Condensationsproducte, jedoch in so geringer Menge, dass auf die Analyse derselben verzichtet werden musste. Die durch positive Gruppen substituirtten Aniline werden entweder, wie *p*-Phenylendiamin und Dimethyl-*p*-phenylendiamin unverändert wieder gewonnen, oder erleiden, wie *p*-Toluidin starke Verharzung.

Mit den substituirtten aromatischen Aldehyden condensirt sich *p*-Nitranilin, wie unten gezeigt wird, in ganz analoger Weise. Das oben formulirte Dinitropentaphenyldihydroimidazol, welches in reichlicher Menge gewonnen wurde, habe ich in die zugehörige Amidoverbindung verwandelt. Versuche, aus der letzteren durch Abspaltung der Amidogruppen das freie Pentaphenyldihydroimidazol zu gewinnen, sind bisher erfolglos verlaufen, sollen jedoch späterhin wieder aufgenommen werden.

Einwirkung von *p*-Nitranilin auf Benzaldehyd.

2 Mol. *p*-Nitranilin werden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure stark angesäuert und 3 Mol. Benzaldehyd hinzugegeben. Die ausfallende gelbe Verbindung löst sich nach längerem Kochen (3—4 Stunden) am Kühler mit röthlicher Farbe auf. Die erkaltete Lösung trübt sich auf Zusatz von wenig Wasser und scheidet nach einigen Stunden röthlich gelbe Krystalle ab, welche durch Absaugen isolirt und durch Waschen mit Alkohol von anhaftendem Nitranilin befreit werden. Das Product bildet

man eine hellgelbe krystallinische Masse, welche zur Reinigung aus einem Gemenge von Alkohol und viel Eisessig, in dem sie in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich der neue Körper in schönen gelblichweissen Nadelchen ab, die bei langsamer Verbrennung die folgenden, auf das oben formulirte Dinitropentaphenyldihydroimidazol stimmenden Zahlen lieferten.

Analyse: Ber. für die Formel $C_{33}H_{24}N_4O_4$.

Procente: C 73.33, H 4.44, N 10.37.

Gef. » » 72.82, » 4.13, » 10.61, 10.66.

Die Ausbeuten sind schlecht. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol und Aether. Von heisser concentrirter Salzsäure wird sie leicht aufgenommen, scheidet sich jedoch beim Erkalten der Lösung unverändert wieder ab. Starke Kalilauge lässt den Körper auch beim Kochen unverändert. Der dabei auftretende zimmtaldehydartige Geruch scheint für die flüchtigeren Verbindungen dieser Gruppe charakteristisch zu sein, da er auch bei den aus *p*-Chloranilin und *p*-Amidophenol und Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen gebildeten Producten wahrgenommen wurde. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 182—183°.

Einwirkung von *p*-Nitranilin auf *m*-Nitrobenzaldehyd.

Der Verlauf der Operation entspricht dem vorher beschriebenen. Nach mehrstündigem Kochen des Componentengemisches mit alkoholischer Salzsäure tritt klare Lösung ein, aus der beim Erkalten ein gelbes Pulver direct abgeschieden wird. Aus einem Gemenge von Alkohol und Eisessig umkrystallisirt, erhält man das Reactionsproduct in Form eines weissen krystallinischen Pulvers, welches aus mikroskopischen feinen Nadeln besteht. Die Analysen lieferten folgende Resultate:

Analyse: Ber. für die Formel $C_{33}H_{21}N_7O_{10}$.

Procente: C 58.67, H 3.11, N 14.52.

Gef. » » 58.91, » 3.44, » 14.11.

Die Verbindung stellt demnach ein Pentanitropentaphenyldihydroimidazol dar. Der Körper ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Aether. Kalilauge verändert ihn auch beim Kochen nicht. In starker Salzsäure löst er sich im Gegensatz zu der Dinitroverbindung und seinem unten beschriebenen Isomeren leicht auf, wird aber beim Verdünnen der Lösung unverändert abgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 227—228°.

Einwirkung von *p*-Nitranilin auf *p*-Nitrobenzaldehyd.

Die Umsetzung der Componenten vollzieht sich in der vorher beschriebenen Weise. Die nach mehrstündigem Kochen erhaltene klare

Lösung scheidet beim Erkalten das Condensationsproduct in Form eines gelben Pulvers freiwillig ab. Die isolirte Verbindung wird aus viel siedendem Eisessig umkrystallisirt und so als gelblich-weißes mikrokrystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver erhalten. Die der Zusammensetzung eines Pentanitropentaphenyldihydroimidazols entsprechenden Analysen ergaben die Zahlen:

Analyse: Ber. für die Formel $C_{33}H_{21}N_7O_{10}$.

Procente: C 58.67, H 3.11, N 14.52.

Gef. » » 58.21, » 3.29, » 14.17.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer löslich in Eisessig. Kalilauge verändert ihn nicht. Salzsäure löst ihn nur in der Hitze und scheidet ihn beim Erkalten unverändert wieder ab. Bei 290° war die Verbindung noch nicht geschmolzen.

Reduction des Dinitropentaphenyldihydroimidazols.

Die dem Dinitropentaphenyldihydroimidazol entsprechende Amidoverbindung wird zweckmässig in der Weise dargestellt, dass der feingepulverte Nitrokörper in siedende verdünnte Salzsäure eingetragen und das Gemisch mit Zinn behandelt wird. Nach einiger Zeit tritt unter Gelbfärbung der Flüssigkeit klare Lösung ein, aus der nach starkem Verdünnen der gebildete Amidokörper durch überschüssiges Alkali ausgefällt wird. Zur Reinigung krystallisirt man das Reductionsproduct aus heissem verdünnten Alkohol um und behandelt die Lösung zur Entfernung bräunlich oder grünlich gefärbter Nebenproducte mit Thierkohle. (Solche farbigen Nebenproducte bilden sich vorzugsweise, wenn die zur Reduction benutzte Salzsäure nicht genügend verdünnt war. Aus concentrirten Lösungen erhält man sogar fast ausschliesslich ein grünliches amorphes Product, welches durch die intensiv blaue Fluorescenz seiner alkoholischen Lösung ausgezeichnet ist. In analysenfähigem Zustand ist diese Verbindung nicht erhalten worden).

Der auf die angegebene Weise gereinigte Amidokörper bildet weisse oder schwach gelbliche, lange, glänzende Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Beim anhaltenden Trocknen bei $70-80^{\circ}$ entweicht dasselbe, wobei die Nadeln ihren Glanz verlieren und gelblich gefärbt werden.

Die der Formel eines Diamidopentaphenyldihydroimidazols entsprechenden Analysen lieferten folgende Resultate:

Ber. für $C_{33}H_{28}N_4 + 2 H_2O$.

Ber. für $C_{33}H_{28}N_4$.

Procente: H_2O 6.97,

C 82.50, H 5.83, N 11.67.

Gef. » » 7.11, 6.86,

» 81.96, » 5.73, » 12.04.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether. Der wasserfreie Körper

schmilzt bei 122—123°. Alkalien lassen ihn unverändert. Die Lösung in starker Salzsäure ist farblos, beim Verdünnen färbt sich die Flüssigkeit gelb. Das durch vorsichtiges Verdunsten der Lösung isolirte salzsaure Salz krystallisirt in weichen spitzen Nadeln.

Beim Erhitzen der verdünnt salzsauren Lösung mit Zinkstaub tritt Entfärbung ein, vermuthlich unter Bildung einer wenig beständighen Hydroverbindung, welches indess bereits beim Abfiltriren vom Reductionsmittel wieder zum normalen Product oxydirt wird.

Im Anschluss an diese Versuche möchte ich kurz erwähnen, dass ich vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit meinem Collegen E. Täuber schwer lösliche Condensationsproducte aus α -Naphtylamin und Benzaldehyd bezw. dessen Substitutionsproducten erhalten habe.

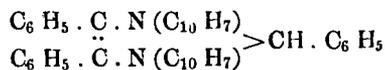
Erhitzt man die Componenten mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade, so tritt, wie bei den vorstehend beschriebenen Versuchen, zunächst klare Lösung ein, beim weiteren Erhitzen scheidet die Flüssigkeit in reichlicher Ausbeute ein gelbes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Product aus.

Die aus α -Naphtylamin und Benzaldehyd entstandene Verbindung lieferte folgende Analysenzahlen:

Gef. Proc: C 89.99, 89.57, H 5.64, 5.48, N 4.44, 4.36, 4.44.

Der Mangel an jedem Lösungsmittel und die wiederholt fehlgeschlagenen Versuche, Umsetzungsproducte der Körper zu erhalten, haben uns veranlasst, von der weiteren Bearbeitung des Themas Abstand zu nehmen.

Doch möchte ich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass die angegebenen analytischen Daten nur wenig von denen abweichen, welche ein den vorstehenden Synthesen analog gebildetes Dihydroimidazol-derivat der Formel



erfordern:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_2$.

Procente: C 89.45, H 5.45, N 5.09.

Sehr auffallend ist es allerdings, dass gerade das in Para-Stellung zur Amidogruppe nicht substituirte α -Naphtylamin derartige Condensationsproducte liefert, während das dem *p*-Nitranilin analog constituirte β -Naphtylamin nicht zur Condensation gebracht werden konnte.

Versuche, die ich auf Grund dieser Beobachtungen mit *m*-Nitranilin und Benzaldehyd angestellt habe, zeigten nur, dass die in *m*-Stellung befindliche Nitrogruppe die Triphenylmethanbildung verhindert; ein Imidazolderivat wurde nicht gebildet.

Den vorstehend beschriebenen Imidazolderivaten ähnliche Verbindungen liegen vielleicht auch in den von Schiff (diese Berichte 25, 1936) beschriebenen Producten der Umsetzung von Benzidin bezw. Tolidin und Formaldehyd vor.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

102. W. Küster: Ueber chlorwasserstoffsäures und bromwasserstoffsäures Hämatin.

(Eingegangen am 10. Februar.)

In den Jahren 1884—1888¹⁾ wurden von Nencki und Sieber aus dem Blute verschiedener Thiere durch Extraction mittels Amylalkohols und Salzsäure Häminkrystalle gewonnen, deren nach peinlichster Reinigung ausgeführte Analysen ergaben, dass alle Blutarten ein und dasselbe Hämin liefern, und dass die Zusammensetzung desselben eine verhältnissmässig einfache ist, jedenfalls eine einfachere als bisher angenommen wurde. Auch der Uebergang in Hämatin und die Zerlegung in Hämatoporphyrin wurde klargestellt und durch chemische Gleichungen ungezwungen erklärt.

Gegen diese unsere Anschauungen wesentlich erweiternden und berichtigenden Arbeiten wurden von mehreren Seiten Bedenken geltend gemacht²⁾, namentlich von Hoppe-Seyler, dem wir ja die ersten bahnbrechenden Untersuchungen des Hämins verdanken, und, wenn auch Nencki und Sieber in den meisten Punkten die Einwendungen überzeugend bekämpften, erschien es doch wünschenswerth, Bestätigung von dritter Seite zu bringen.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hüfner habe ich daher das Studium des Hämins aufgenommen und will im Folgenden über die seit dem Sommersemester 1891 gewonnenen Resultate berichten.

Zu Beginn der Untersuchung folgte ich genau Nencki's Angaben, nur wurden die Blutkörperchen durch Ausschleudern vom Serum getrennt. 10 L Rinderblut, entsprechend ungefähr 5000 g präparirten Blutpulvers, lieferten mir beim Ausziehen mit reinem Amylalkohol vom Siedepunkt 129—131° und Salzsäure ca. 12.5 g Roh-Hämin, welche Menge durch die weitere Reinigung beträchtlich gemindert wurde (Präparat I).

¹⁾ Archiv f. exp. Pathologie und Pharmakologie 18, 404; 20, 325; 24, 430. Archiv des sciences biologiques, St. Petersburg 1893. T. II, No. 1, 120.

²⁾ Hoppe-Seyler, diese Berichte 18, 601. C. le Nobel, Pflüger's Archiv 40, 501.