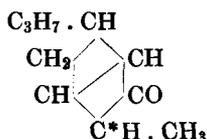


ein festes Oxim liefert und bei 100 mm Säulenlänge ca. 68° rechts dreht. Thujon und Salvon haben mir diese Eigenschaften bisher nicht gezeigt. Vielleicht gelingt es, aus dem Tanaceton alsbald ein Thujon resp. Salvon herzustellen mit constanten physikalischen Eigenschaften.

Obige Tanacetonformel hat mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, so dass, wenn die Formel zutrifft, mehrere Isomere vorauszu-
sehen sind. Da mir nun Tanaceton, Thujon, Salvon stets dieselben Ketocarbonsäuren und Dicarbonsäuren von gleichem Drehungsvermögen geliefert haben, so möchte ich annehmen, dass das mit einem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom die Verschiedenheit bedingt, da bei der Oxydation die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms verschwinden würde.



Wie die Entstehung einer Säure $\text{C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_2$ aus obiger Formel zu erklären ist, werden weitere Versuche entscheiden; da auch neuerdings diese Säure nur unter scheinbar ganz bestimmten Verhältnissen, welche bisher noch nicht fixirt werden konnten, zu erhalten war, müssen erst weitere Versuche angestellt werden.

Greifswald, im Februar 1894.

169. H. v. Pechmann und L. Frobenius: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Diazobenzol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemisch. Laborat. der Akad. d. Wissensch zu München.]

(Eingegangen am 24. März.)

Der Schluss des Semesters und der Wunsch, die begonnene Untersuchung ungestört weiter zu führen, sind die Veranlassung zur Publication dieser vorläufigen Mittheilung.

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ wurde die Ansicht ausgesprochen, dass unter den von Griess²⁾ durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in concentrirtes Ammoniak dargestellten Producten, deren Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist, Diabenzolderivate des Ammoniaks enthalten sind. Aus dem Ammoniak können durch

¹⁾ Diese Berichte 27, 307.

²⁾ Ann. d. Chem. 137, 81.

Substitution des Wasserstoffes durch den Diabenzolrest drei Diazoamide entstehen:

Diazobenzolamid, $C_6H_5N:N.NH_2$.

Bisdiazobenzolamid, $(C_6H_5N:N)_2NH$.

Trisdiazobenzolamid, $(C_6H_5N:N)_3N$.

Das Bisdiazobenzolamid hat Griess bereits unter Händen gehabt, ohne dessen richtige Deutung gefunden zu haben. Da er es wegen der Leichtigkeit, mit welcher es explodirt, nicht verbrennen konnte, ertheilte er ihm lediglich auf Grund einer Bestimmung des Diazostickstoffes die weniger wahrscheinliche, um die Elemente des Wassers reichere Formel $C_{12}H_{13}N_5O$. Wir schliessen auf die Zusammensetzung der Griess'schen Verbindung aus ihrer Analogie mit dem etwas leichter zu handhabenden, auf demselben Wege aus *p*-Diazotoluol dargestellten Körper, welcher die Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_5$ besitzt.

Bis-*p*-diazotoluolamid, $C_7H_7N:N.NH.N:N C_7H_7$.

Lässt man eine concentrirte *p*-Diazotoluolchloridlösung bei 0° in viel überschüssiges, möglichst concentrirtes Ammoniak eintropfen, so treten dieselben Erscheinungen auf, welche Griess beim Arbeiten mit Diazobenzol beobachtet hat. Es fällt eine gelbe Substanz aus, welche sich unter Gasentwicklung relativ leicht zersetzt, während das Bisdiazoamid aus dem intensiv gelb gefärbten Filtrat beim Stehen in einer Schale in orangegelben Prismen auskrystallisirt. Wir erhielten so aus 10 g Toluidin und ca. 500 g Ammoniak vom spez. Gewicht 0.88 ca. 2.5 g der neuen Substanz.

Da die neue Verbindung schwach sauren Charakter besitzt, so wird sie zur Reinigung am besten durch längere Digestion mit warmer verdünnter Natronlauge gelöst und aus dem Filtrat durch Kohlensäure wieder gefällt. Für die Analyse wird sie hierauf zweckmässig aus ihrer Lösung in Aceton durch Eiswasser ausgespritzt. Um sie verbrennen zu können, muss sie mit einer grossen Menge Kupferoxyd gemischt werden; trotz der unangenehmen Eigenschaft, schon durch leichten Stoss zu explodiren, ist bei Vorsicht und Geduld diese Operation ohne Zwischenfall ausführbar. Die Verbrennung selbst bereitet dann keine Schwierigkeiten. Die folgenden Analysen wurden mit drei verschiedenen Präparaten ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_5$.

Procente: C 66.4, H 5.9, N 27.7.

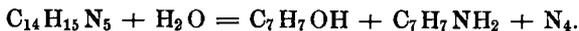
Gef. » » 66.3, 66.3 65.8, » 6.1, 5.9, 6.4, » 27.7, 27.8.

Citronengelbes Pulver aus der alkalischen Lösung gefällt. Glänzende, gelbe, verfilzte Nadeln aus Aceton durch Wasser abgeschieden; auf andere Weise kann der Körper nicht umkrystallisirt werden. Die reine Substanz verpufft im Schmelzröhrchen bei 82—83°. Auf dem

Platinblech erwärmt, durch Stoss oder beim Zerreiben explodirt sie unter scharfem Knall, jedoch weniger heftig als das von Griess dargestellte Diazobenzolderivat.

Beim Erwärmen mit überschüssigen Alkalien geht das Bisdiazamid allmählich mit intensiv gelber Farbe in Lösung, aus welcher es beim Stehen in centimeterlangen, orange gelben Nadeln zum Theil auskrystallisirt; auch Säuren fällen es unverändert wieder aus. Die alkalischen Lösungen sind auffallend beständig und werden fast ohne Gasentwicklung erst beim Kochen langsam zersetzt. Es kann nicht überraschen, dass der Körper saure Eigenschaften besitzt, wenn man bedenkt, dass z. B. Diacetamid ebenfalls eine schwache Säure ist.

Die Verbindung scheint auch schwach basische Natur zu besitzen, da sie durch concentrirte Salzsäure vorübergehend dunkelviolett gefärbt, von concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother, bald verschwindender Farbe gelöst wird. Gegen verdünnte Säuren zeigt sie das typische Verhalten der Diazoamidverbindungen, indem sie dadurch beim Kochen in Stickstoff, Kresol und Toluidin gespalten wird:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5$.

Procente: Diazostickstoff 22.2.

Gef. » » 22.7.

Nebenbei entsteht etwas Ammoniak. Bisdiazobenzolamid zerfällt unter Umständen nach Griess in Stickstoff, Phenol und Anilin.

Der Imidowasserstoff scheint durch Säureradiale und Diazoreste substituierbar zu sein; im letzteren Falle sollte ein Trisdiazamid entstehen.

170. Wilhelm Koenigs: Ueber hydrolytische Spaltungen des Chinsens und Cinchens.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. März.)

Die Anhydrobasen der China-Alkaloide, das Chinen und Cinchen, zeigen in mancher Beziehung eine viel grössere Reactionsfähigkeit als die Pflanzenbasen, aus welchen sie durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und alkoholischem Kali entstanden sind. Je nach den Versuchsbedingungen lassen sich das Chinen und Cinchen unter Aufnahme von Wasser nach zwei durchaus verschiedenen Richtungen spalten, während die Chinaalkaloide selbst keine derartige hydrolytische Zersetzung erleiden.