

Anilin.			Pyridin.			Pyridin.		
	t	S		t	S		t	S
PbJ ₂	13 ^o	0.50	KCNS	0 ^o	6.75	LiCl	15 ^o	7.78
»	184	1.10	»	20	6.15	»	100	14.26
	Pyridin.		»	58	4.97	AgJ	10	0.10
KJ	10	0.26	»	97	3.88	»	121	8.60
»	119	0.11	»	115	3.21			

Bleijodid krystallisirt aus gesättigter Lösung in heissem Anilin in langen, schwach gelben durchsichtigen Nadeln, die eine bisher unbekante Modification des Bleijodids zu sein scheinen. Beim Erwärmen, auch beim Auswaschen mit Alkohol verlieren sie plötzlich ihre Durchsichtigkeit und die Farbe schlägt ohne sichtbare Aenderung der äusseren Form in ein Hochgelb um. Die Annahme eines Additionsproductes mit Anilin ist wohl ausgeschlossen, da die erkaltete Flüssigkeit nach Abscheidung der erwähnten Krystallnadeln ebenso wie die direct bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung beim Abdampfen lediglich die gewöhnlichen sechsseitigen Blättchen des Jodids liefert. — LiCl verbindet sich unter Erwärmung mit 2 Molekülen Pyridin; die Verbindung krystallisirt in langen, gut ausgebildeten Nadeln und verliert über Schwefelsäure allmählich alles Pyridin. Die heisse Lösung von Jodsilber, mit dem gleichen Lösungsmittel bereitet, scheidet beim Erkalten schöne weisse Krystalle aus; dieselben werden jedoch an der Luft gelb und es bleibt — ohne Aenderung der Krystallflächen — reines Jodsilber zurück.

Das vorstehend beigebrachte Material ist noch zu wenig umfassend, als dass es zu allgemeinen Schlüssen berechtigte; wohl scheint es, dass eine weitere Behandlung des Problems der Löslichkeit anorganischer Körper in organischen Lösungsmitteln neben chemischer Verbindung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel auch etwa auftretende Dimorphieen in erster Reihe zu berücksichtigen haben wird.

Berlin. II. chemisches Institut der Universität.

429. H. Biltz: Phenylhydrazone des Salicylaldehyds.

[In Gemeinschaft mit Hrn. stud. phil. Alb. Grimm ausgearbeitet.]

(Eingegangen am 4. August.)

Salicylaldehydphenylhydrazon scheidet sich nach der Roessing-schen¹⁾ Methode beim Mischen der alkoholischen Lösungen von Salicylaldehyd und Phenylhydrazin in feinen Krystallen aus und wird nach mehrstündigem Stehen durch Absaugen in guter Ausbeute er-

¹⁾ Diese Berichte 17, 3003.

halten; es schmilzt bei 142° . Aus der Mutterlauge scheiden sich bei mehrtägigem Stehen, reichlich nach dem Verdünnen mit wenig Wasser, Portionen aus, deren Schmelzpunkt bei etwa $125\text{--}132^{\circ}$ liegt. Wird zum Filtrat hiervon eine grössere Menge Wasser gesetzt, so scheiden sich in zwei bis drei Tagen geringe Mengen aus, die einen noch tiefer liegenden Schmelzpunkt, nämlich von $115\text{--}120^{\circ}$, besitzen. Da die Zusammensetzung die gleiche war wie beim Hydrazon vom Schmelzpunkt 142° , so wurde in ihnen eine Mischung desselben mit dem der Theorie nach zu erwartenden stereochemisch-isomeren Salicylaldehydphenylhydrazon¹⁾ vermuthet. Die Reindarstellung gelang erst nach zahlreichen Versuchen durch folgendes Verfahren.

Zu einer Lösung von 18 g Salicylaldehyd in etwa 200 ccm Ligroin wurden 16 g Phenylhydrazin, die in 50 ccm Aether gelöst waren, gegossen. Nach anderthalb Stunden wurde das nach dieser Methode rein weiss zu erhaltende hochschmelzende Hydrazon abfiltrirt. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach geringem Einengen beim Stehen über Nacht etwa 3.5 g weisse Krystallmasse ab, die etwa bei 118 bis 120° , manchmal noch niedriger, schmolz. Sie wurde sehr fein zerrieben und mit 300 ccm möglichst niedrig siedendem Ligroin andauernd geschüttelt und schnell filtrirt. Aus dem durch gelindes Erwärmen vorsichtig etwas eingeeengten Filtrat schied sich dann 0.1 bis 0.2 g eines einheitlichen Körpers vom Schmp. $104\text{--}105^{\circ}$ aus.

Dieses Isosalicylaldehydphenylhydrazon bildet trikline Nadelchen, die sich in Alkohol, Aether, Ligroin schwerer als das bekannte Hydrazon lösen. Von verdünnter Natronlauge wird es aufgenommen und durch Säure unverändert wieder abgeschieden; eine physikalische Isomerie liegt also nicht vor. Es kann nicht aus Alkohol umkrystallisirt werden, da es sich beim Erwärmen mit Alkohol leicht verändert und sich mehr oder weniger leicht zu dem hochschmelzenden Hydrazon umlagert. Sein Stickstoffgehalt beträgt 13.23 pCt., berechnet 13.21 pCt. N. Eine Moleculargewichtsbestimmung wurde der grossen Labilität wegen nicht vorgenommen. Die beiden Salicylaldehydphenylhydrazone stellen das erste Paar stereochemisch isomerer Phenylhydrazone von Aldehyden dar; in ihrem Verhalten entsprechen sie vollkommen den von Hantzsch, Kraft²⁾ und Overton³⁾ gefundenen und untersuchten Phenylhydrazonen des Anisylphenylketons.

¹⁾ R. Wegscheider hatte etwa gleichzeitig beobachtet, dass das Protocatechualdehydphenylhydrazon beim Erhitzen mit alkoholischem Phenylhydrazon in einen niedriger schmelzenden Körper von der gleichen Zusammensetzung übergeht. Von seiner Absicht, diese Reaction bei anderen Oxyaldehyden durchzuführen (Monatshefte 14, 386), nahm er auf meine Bitte Abstand, wofür ihm auch an dieser Stelle bester Dank gesagt sei.

²⁾ Diese Berichte 24, 3525.

³⁾ Diese Berichte 26, 21.

Polymeres Salicylaldehydphenylhydrazon.

Beim dreistündigen Erwärmen von Salicylaldehydphenylhydrazon mit dem Fünffachen der molecularen Menge Kali, das in 50 pCt. Alkohol von einer zweiprocentigen Lösung gelöst war, tritt Bildung eines polymeren Salicylaldehydphenylhydrazon ein. Das Reactionsproduct wird mit Salzsäure gefällt, filtrirt, die getrocknete Masse mit Alkohol vor Entfernung unveränderten Hydrazons ausgekocht, und der Rückstand aus Nitrobenzol krystallisirt. Die hierbei entstehenden monoklinen Krystalle schmelzen bei 265°. Sie sind ausserordentlich schwer verbrennbar, wie dies bei Hydrazonen schon anderseitig beobachtet ist.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{12}N_2O)_2$.

Procente: C 73.58, H 5.66, N 13.21.

Gef. » » 72.93, 72.82, 74.36, » 5.48, 5.57, 5.92, » 13.39, 13.27.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Anilin als Lösungsmittel ergab die Werthe 406, 397, 384. Also hat sich der Körper aus zwei Molekülen Salicylaldehydphenylhydrazon (Moleculargröße 212) gebildet.

Eine Reihe von Derivaten der Nitrosalicylaldehydphenylhydrazone ist dargestellt worden; über sie soll später berichtet werden; auch steht eine weitere Untersuchung des Polymeren noch aus.

Greifswald, Universitäts-Laboratorium.

430. W. Koenigs und J. Hoerlin: Ueber das Cinchotin oder Hydrocinchonin.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemisch. Laborat. der kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Vor Kurzem¹⁾ äusserte ich die Vermuthung, dass einige Verbindungen, welche nur in verhältnissmässig geringen Mengen aus dem Cinchonin gewonnen werden konnten, wie z. B. das Cincholoipon und das Dihydrocinchonin ihre Entstehung einer Beimengung von Cinchotin oder Hydrocinchonin verdanken.

Die Liebenswürdigkeit zweier hervorragender Fachgenossen hat mich nunmehr in den Stand gesetzt, diese Vermuthung zu prüfen und durch weitere Versuche zu stützen, indem Hr. Dr. C. Forst im Laboratorium von Hrn. Prof. Koerner in Mailand reines Cinchotin darstellte, welches zu den folgenden Versuchen diente. Dasselbe stellte weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 268° dar und wurde in

¹⁾ Diese Berichte 27, 1504.