

ist, aus siedendem Lignoïn umkrystallisirt. Die Substanz bildet kleine, schwach gelb gefärbte, rhombische Blättchen, welche bei  $54^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{19}NO_4$ .

Procente: C 61.65, H 7.51, N 5.54.

Gef. » » 61.38, » 7.59, » 5.82.

Die Ausbeute betrug 40 pCt. der Theorie.

*o*-Oxyhippuraldehyd,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COH$ .

Die vorige Verbindung wird in der 6fachen Menge stark gekühlter Salzsäure (1.19) gelöst. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde beginnt die Krystallisation des salzsauren Aldehyds. Derselbe wird nach 2 Stunden auf Glaswolle filtrirt, mit Salzsäure gewaschen und auf Thon getrocknet. Zur völligen Reinigung löst man in Wasser und fällt aus dem abgekühlten Filtrat durch Einleiten von Salzsäuregas.

Das Salz bildet schöne, weisse Tafeln, schmilzt gegen  $150^{\circ}$  unter Zersetzung, ist in Wasser und Alkohol leicht, in starker Salzsäure sehr schwer löslich und hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Formel  $C_9H_9NO_3 \cdot HCl$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_9NO_3 \cdot HCl$ .

Procente: C 50.11, H 4.64, Cl 16.47.

Gef. » » 50.00, » 4.77, » 16.29.

Der freie Aldehyd, welcher aus der mit Soda neutralisirten, concentrirten, wässrigen Lösung des Hydrochlorats ausgeäthert werden kann, ist ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup und reducirt sehr stark.

Das Phenylhydrazon bildet schwach gelbe Nadeln, welche bei  $134^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Das Oxim krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt  $142^{\circ}$ .

### 567. Walter Alexander: Ueber die Phtalylverbindungen des Aminoacetals.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Phtalyldiaminoacetal,  $C_6H_4(CONH \cdot CH_2 \cdot CH[OC_2H_5]_2)_2$ .

1 Mol. Phtalylchlorid (1 Gew.-Theil) wurde zu 4 Mol. Aminoacetal (2.13 Gew.-Theilen) — beides in der zehnfachen Menge gewöhnlichen Aethers gelöst — langsam unter Eiskühlung und Umschütteln zugegossen. Am Ende dieser Operation schieden sich weisse Krystalle von salzsaurem Aminoacetal aus. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser gewaschen, um Aminoacetal zu entfernen, dann durch

Abdampfen stark concentrirt und mit viel Petroleumäther versetzt. Dabei fällt das Phtalyldiaminoacetal in farblosen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{32}N_2O_6$ .

Procente: C 60.6, H 8.1, N 7.1.

Gef. » » 60.3, » 7.9, » 7.3.

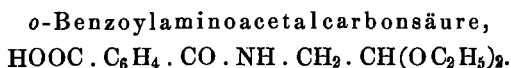
Die Substanz schmilzt bei  $90^{\circ}$  und zersetzt sich wenig über  $100^{\circ}$ . Sie ist in kaltem Wasser etwas leichter löslich, als in heissem. In Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich.

Der entsprechende Aldehyd, auf die mehrfach beschriebene Art dargestellt, bleibt als Hydrochlorat beim Verdampfen der salzsauren Lösung in Form eines grünen Syrups, welcher Fehling'sche Lösung stark reducirt. Das Chloroplatinat, welches aus der alkoholischen Lösung durch Aether als gelbes Pulver gefällt wird, wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O_4PtCl_6$ .

Procente: Pt 29.3.

Gef. » » 29.5.



Dieselbe entsteht aus der vorigen Verbindung durch Alkali. Phtalyldiaminoacetal wird in starker alkoholischer Kalilauge gelöst, eine Stunde lang auf  $60^{\circ}$  erwärmt, dann die Lösung mit Wasser verdünnt, angesäuert und ausgeäthert. Aus der concentrirten ätherischen Lösung fallen durch Petroläther weisse, sternförmig gruppirte Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{19}NO_5 + H_2O$ .

Procente: C 56.2, H 7.0, N 4.7.

Gef. » » 55.8, » 7.3, » 4.6.

Die Substanz schmilzt nicht constant gegen  $100^{\circ}$  unter Zersetzung; schon im Exsiccator verliert sie Wasser, wobei die Krystalle zusammenbacken; auf Zusatz von wenig Wasser wird die Masse wieder ganz krystallinisch. Diese Beobachtungen sprechen für einen Gehalt an Krystallwasser, dessen genaue Bestimmung durch Gewichtsverlust allerdings bei der Zersetzlichkeit des Körpers nicht gelang.

In Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Alkalien leicht löslich.

Terephtalyldiaminoacetal,  $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH[OC_2H_5]_2)_2$ .

Wird ebenso gewonnen, wie das isomere Derivat der Phtalsäure. Wegen der geringen Löslichkeit scheidet es sich grösstentheils mit dem salzsauren Aminoacetal aus dem Aether ab und bleibt beim Waschen des Niederschlags mit Wasser als farblose Krystallmasse zurück. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in flachen Nadeln oder Blättchen. Ausbeute gut.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{32}N_2O_6$ .

Procente: C 60.6, H 8.1, N 7.1.

Gef. » » 60.5, 60.5, » 8.1, 8.0, » 6.9.

Schmelzpunkt 165°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, noch schwerer in Wasser und Ligroin.

Terephtalyldiaminoaldehyd,  $C_6H_4 \cdot (CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COH)_2$ .

Man löst das Acetal in der 6fachen Menge rauchender Salzsäure verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser, erhitzt bis fast zum Sieden, entfärbt mit Thierkohle und übersättigt das erkaltete Filtrat mit festem Natriumcarbonat. Dabei fällt der Aldehyd als lockeres weisses Pulver. Derselbe löst sich in starker Salzsäure und in Alkalien und reducirt sehr stark. In allen anderen Lösungsmitteln ist er fast unlöslich, beim Erhitzen färbt er sich bald gelb und zersetzt sich schliesslich völlig. Da die Analysen keine guten Zahlen gaben, so wurde die Zusammensetzung durch das Phenylhydrazon,  $C_6H_4 \cdot (CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5)_2$ , festgestellt. Dasselbe fällt in gelben Flocken aus, wenn man die verdünnte salzsaure Lösung des Aldehyds mit überschüssigem Natriumacetat und essigsauerm Phenylhydrazin versetzt.

Aus heissem Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt es in schwach gelben Blättchen, welche nicht constant gegen 195° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser, Aether, Benzol fast unlöslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{24}N_6O_2$ .

Procente: C 67.3, H 5.6, N 19.6.

Gef. » » 66.5, 66.4, » 6.0, 5.8, » 19.2, 19.2, 19.0.

Terephtalyldiaminoessigsäure,  $C_6H_4(CONH \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$ .

Zu der verdünnten salzsauren Lösung des Terephtalyldiaminoaldehyds wurde Brom im Ueberschuss zugefügt. Nach zweitägigem Stehen fanden sich am Boden des Gefässes schöne, fast zwei Centimeter lange farblose Nadeln. Ihre Menge vermehrte sich, als der Ueberschuss des Broms durch schweflige Säure entfernt war. Sie wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug etwa 70 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{12}N_2O_6$ .

Procente: C 51.4, H 4.3, N 10.0.

Gef. » » 51.1, » 4.5, » 9.8.

Die Säure schmilzt gegen 240° unter Gasentwicklung, ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser sehr schwer und in Aether fast unlöslich. Von Alkalien und Ammoniak wird sie leicht aufgenommen. Das Silbersalz fällt aus der neutralen Lösung in Ammoniak durch Silbernitrat als weisser käsiger Niederschlag und lässt sich aus viel heissem Wasser umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_2O_6Ag_2$ .

Procente: Ag 43.7.

Gef. » » 43.3.

Das charakteristische, in Wasser unlösliche und krystallinische Kupfersalz ist im feuchten Zustand blau und wird beim Trocknen grün.

Weit bequemer und schneller als oben beschrieben, wird die Terephtalyldiaminoessigsäure aus Glycocoll und Terephtalylchlorid nach der Methode von Schotten-Baumann gewonnen. Zu diesem Behufe werden 3 g Glycocoll in 35 g 5procentiger Natronlauge gelöst, dazu allmählich in mehreren Portionen 2 g Terephtalylchlorid zugesetzt und umgeschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dieselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit einem Ueberschuss von Kupfersulfat versetzt. Sofort fällt das Kupfersalz aus, aus welchem die Säure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird.

Isophtalyldiaminoacetal,  $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2CH[OC_2H_5]_2)_2$ .

Die Darstellung ist dieselbe wie bei der Phtalylverbindung, und die Ausbeute ist recht gut.

Der Körper schmilzt gegen  $75^\circ$ , ist in Wasser und Ligroin sehr wenig, in Aether etwas leichter und in Alkohol sehr leicht löslich.

Ber. Procente: C 60.6, H 8.1, N 7.1.

Gef. » » 60.5, » 8.1, » 7.0.

Der entsprechende Aldehyd wird ebenso gewonnen und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie die Terephtalylverbindung.

Isophtalyldiaminoessigsäure,  $C_6H_4(CONH \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$ .

Da die Oxydation des Aldehyds mit Bromwasser kein gutes Resultat gab, so wurde die Säure aus Glycocoll und Isophtalylchlorid in der oben beschriebenen Weise dargestellt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, kleinen Würfeln, welche gegen  $210^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 51.4, H 4.3, N 10.0.

Gef. » » 51.8, » 4.1, » 9.8.

In heissem Alkohol ziemlich leicht, in Aether, Benzol äusserst schwer löslich. Kupfer- und Silbersalz den Verbindungen der Terephtalyldiaminoessigsäure sehr ähnlich.

### 568. Hermann Müller: Ueber *p*-Hydrazinodiphenyl.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

In der Hoffnung, ein neues Mittel zur Isolirung der verschiedenen Zucker zu finden, habe ich auf Veranlassung von Prof. Emil Fischer aus dem *p*-Amidodiphenyl das entsprechende Hydrazin dargestellt und seine Verbindungen mit den Aldehyden und Ketonen untersucht.