

Die Moleculargewichtsbestimmung, durch Gefrierpunktserniedrigung der Aethylenbromidlösung ausgeführt, ergab:

Ber. für  $(\text{CH}_2 : \text{NCO C}_6\text{H}_5)_2$  266;  $(\text{CH}_2 : \text{NCO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  399;  
 $(\text{CH}_2 : \text{NCO C}_6\text{H}_5)_4$  532.

Gefunden 408, 449; 367, 402.

Durch Mineralsäuren wird das Tribenzoyltrimethylenamin beim Erwärmen in Benzoëssäure, Formaldehyd und Ammoniak aufgespalten. Von Methylendibenzamid<sup>1)</sup>, welches den gleichen Schmelzpunkt und dasselbe Verhalten gegen Säuren zeigt, unterscheidet es sich durch seine Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse, wie aus folgendem Vergleich hervorgeht:

<p>Methylendibenzamid:          Schmp. 220°,          in Aether in der Kälte merklich löslich, noch leichter beim Erwärmen, hinterbleibt daraus in feinen Nadeln.          in Chloroform kalt schwer löslich, leicht beim Erwärmen. Die Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei langer, feiner Nadeln.          in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, kommt beim Abkühlen vollständig wieder heraus, feine Nadelchen.</p>	<p>Tribenzoyltrimethylenamin:          Schmp. 220—221°,          auch in warmem Aether sehr schwer löslich, hinterbleibt daraus in compacten Krystallaggregaten;          in kaltem Chloroform spielend leicht löslich, auf Aetherzusatz krystallisiren scharf ausgebildete Octaëder;          in heissem Alkohol erheblich schwerer löslich, krystallisirt erst auf Aetherzusatz langsam in kleinen Octaëdern.</p>
---	---

Versuche über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hexamethylenamin, die unter gewissen Bedingungen zu Spaltungsproducten derselben führt, sollen im Zusammenhang mit anderen Versuchen über das Hexamethylenamin demnächst in den Annalen mitgetheilt werden.

### 193. N. Dobreff: Ueber die Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Nitraniline.

(Eingegangen am 18. April.)

Die Mittheilung, welche Hr. Br. Pawlewski in diesen Berichten 27, 3430—31, bezüglich der Einwirkung des Phtalylchlorids auf die Dinitrodiazamidobenzole veröffentlichte und welche erst heute zu meiner Kenntniss gelangt ist, veranlasst mich, die gewonnenen Resultate der im hiesigen Laboratorium schon im September 1894 vorgenommenen Untersuchungen über die Einwirkung des Phtalylchlorids unter Anderem auch auf die Nitraniline hier in kurzem Auszuge folgen zu lassen. Diese Untersuchungen sind, wie gesagt, schon zu Anfang des Wintersemesters parallel mit jenen des Phtalsäure-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 223, 47.

anhydrids in Angriff genommen worden und hoffentlich gelangen dieselben noch im laufenden Sommersemester zu ihrem Abschlusse, worüber seiner Zeit ausführlich berichtet werden wird.

Es wurden 2.75 g *p*-Nitranilin so lange mit 4 g Phtalylchlorid erhitzt, als sich noch Salzsäuredämpfe entwickelten. Ueber diesen Punkt die Reactionsmasse weiter zu erhitzen, ist nicht rathsam, da dieselbe eine partielle Zersetzung erleidet, welche an der reichlichen Bildung von rothen Dämpfen von Stickstoffdioxyd (vielleicht auch von Nitrosylchlorid) erkennbar ist. Da das Phtalylchlorid auf *p*-Nitranilin in der Kälte weder direct noch in ätherischer Lösung einwirkt, sondern erst bei schwachem Erwärmen, so muss man vorsichtig im Glaskolben erhitzen, wobei die bräunliche Farbe der Krystalle des *p*-Nitranilins nach und nach verschwindet und die Reactionsmasse ein gelblichweisses Aussehen annimmt. Diese Masse wurde nach dem Erkalten längere Zeit mit Wasser ausgekocht, um einerseits das überschüssige Phtalylchlorid zu zersetzen und andererseits das im Phtalylchlorid enthaltene Phtalsäureanhydrid in Phtalsäure überzuführen und gleichzeitig die letzten Spuren von Salzsäure wegzuschaffen; dabei ging ein unbeträchtlicher Theil des neuen Körpers mit rein gelber Farbe in Lösung, woraus er beim Eindampfen der wässrigen Lösung in schönen, weissgelben Nadeln krystallisirte. Die in Wasser ungelöste Reactionsmasse wurde mit kochendem Alkohol behandelt, worin sie sich am leichtesten zu lösen scheint, und aus der heissen alkoholischen Lösung setzte sich beim Erkalten ein gelblicher Krystallbrei ab; dieser wurde durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt. Aus der gelblichen Mutterlauge lassen sich beim Einengen der Flüssigkeit oder noch besser beim Versetzen derselben mit Wasser noch bedeutende Mengen von der Substanz gewinnen. Die Ausbeute an gereinigtem Product war 5.3 g, also ungefähr 96.4 pCt. der theoretischen Menge.

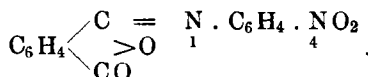
Das gelbe Krystallpulver wurde fünfmal aus Alkohol umkrystallisirt, sein Schmelzpunkt blieb schon nach der zweiten Krystallisation constant bei 190—190.5°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8N_2O_4$ .

Procente: C 62.68, H 2.98, N 10.44.

Gef. » » 62.49, » 3.10, » 10.22, 10.41.

Hiernach ist der Körper als *p*-Nitrophtalanil aufzufassen:



Dieser Körper löst sich in Kali- und Natronlauge und in deren Carbonaten mit schön rothgelber Farbe, woraus Mineralsäuren einen weissen (mit einem schwachen Stich ins Gelbliche) Körper fällen; das Filtrat ist schön gelb gefärbt und liefert beim Eindampfen gelbliche verfilzte Krystallnadeln vom Schmp. 190—190.5° C.

Wenn man das *p*-Nitrophtalanil vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so sublimirt eine stickstoffhaltige Substanz in weissen, seideglänzenden, verfilzten Krystallnadelchen. Die Untersuchung dieses Körpers ist im Gang.

Auf ähnliche Weise wurde auch das *m*-Nitrophtalanil gewonnen, und zwar wurden 2 g *m*-Nitranilin mit 4 g Phtalylchlorid vorsichtig im Glaskolben erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe sich entwickelten. Hier kann man den Gang der Reaction sehr genau verfolgen, da die orangegelben Krystalle des *m*-Nitranilins nach und nach verschwinden und euer gelblichen Masse Platz machen.

Auch das rohe *m*-Nitrophtalanil wurde zuerst mit kochendem Wasser behandelt, und erst dann in Alkohol gelöst, woraus sich eine bräunliche Krystallmasse abschied. Die alkoholische Mutterlauge enthält noch beträchtliche Mengen vom *m*-Nitrophtalanil, welche bei weiterem Eindampfen der Lösung gewonnen werden. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bekam ich eine Substanz, deren Schmelzpunkt bei  $236\text{--}236.5^{\circ}$  C. lag<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 62.68, H 2.98, N 10.44.

Gef. » » 62.79, » 3.25, » 10.15, 10.51.

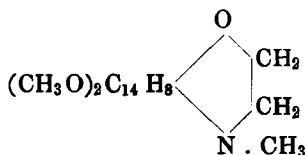
Sofia, Ostern 1895. Laboratorium der Hochschule.

#### 194. Martin Freund und Ernst Göbel: Untersuchungen über das Thebaïn.

[Zweite vorläufige Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> hat M. Freund die Ansicht ausgesprochen, dass das Thebaïn dem Morphin und Codeïn sehr nahe steht und dass seine Constitution durch die Formel



auszudrücken sei. Die weiteren Versuche haben jene Anschauung vollauf bestätigt.

<sup>1)</sup> B. Pawlewski, l. c., giebt den Schmelzpunkt bei  $242\text{--}244^{\circ}$  an.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2961.