

Die daraus freigemachte Base ist namentlich in Aether viel schwerer löslich, wie das entsprechende Anilinderivat und krystallisirt daraus, wie aus Alkohol und Benzol, in rothbraunen, blau schimmernden Prismen vom Schmp. 219—220°.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{20}N_4$.

Procente: C 79.78, H 5.32, N 14.90.

Gef. » » 80.00, » 5.42, » 14.58.

Die Lösungen der Base sind gelbroth. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser nicht verändert wird.

Bei der Spaltung mit Eisessig und Salzsäure bei 160—170° lieferten 0.65 g reines Chlorhydrat 0.4 g Dibromparatoluidin, welches anfangs ölig ausfiel und nach dem Erstarren aus Ligroin krystallisirt bei 73° schmolz (Berechnet 0.418), und ferner das gleiche Oxybenzolindon, welches auch aus dem Anilinoaposafranin erhalten worden ist.

Die Einwirkung des Paratoluidins verläuft demnach ganz wie die des Anilins. Das Aposafranin wird nicht umgelagert, sondern lediglich substituirt. Zum Schluss muss bemerkt werden, dass sich eine Reihe älterer Beobachtungen der HHrn. Fischer und Hepp mit den durch die vorliegende Arbeit festgestellten Thatsachen nicht gut in Einklang bringen lassen, wie z. B. die Beobachtungen über Phenylinduline.

Genf, im Juli 1895. Universitäts-Laboratorium.

357. Hans Rupe und Georg Heberlein: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetanild.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloressigester entsteht, wie aus der letzten über diesen Gegenstand von Reissert¹⁾ veröffentlichten Mittheilung hervorgeht, neben etwas Phenylhydrazinglyoxylsäureester ausschliesslich der symmetrische Phenylhydrazidoessigester, während die entsprechende unsymmetrische Verbindung, wie von Harries²⁾ gefunden wurde, aus dem Nitrosophenylglycinester durch Reduction erhalten werden kann.

Da wir uns in der letzten Zeit damit beschäftigt haben, die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetanild zu untersuchen, so möchten wir in Hinblick auf die eben genannten Arbeiten eine kurze Mittheilung über die von uns bisher gewonnenen Ergebnisse machen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1230.

²⁾ Diese Berichte 28, 1223.

die experimentellen und analytischen Einzelheiten aber für eine ausführlichere Abhandlung vorbehalten.

Erwärmt man Chloracetanilid in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin, so erhält man einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmp. 122° in einer Ausbeute von 95 pCt.; gemäss der Analyse stellte er das gewünschte Phenylhydrazidoacetanilid dar. Es hatte sich hier jedoch das unsymmetrische Derivat gebildet: $C_6H_5N(NH_2)CH_2CO.NH.C_6H_5$, da der Körper mit Aldehyden und Ketonen sofort reagirt; es entstehen auf diese Weise Verbindungen mit Formaldehyd vom Schmp. 220° , Benzaldehyd Schmp. 223° , Acetessigester Schmp. 158° . Mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht bildet sich eine Monoacetylverbindung vom Schmp. 169.5° . Denselben Körper erhielt auch Widman¹⁾ ($169-170^{\circ}$) nach seiner bekannten Methode; die Identität beider ergab sich auch noch aus der Thatsache, dass sie mit verdünnter Schwefelsäure verseift, das gleiche α -Phenylhydrazidoacetanilid vom Schmp. 149° lieferten. Es ging daraus hervor, dass unserem ursprünglichen Körper vom Schmp. 122° noch ein anderer beigemischt war, der sich bei den mit dem Hydrazid vorgenommenen Reactionen indifferent verhielt. In der That kann die Verbindung durch Waschen mit Aether unschwer rein gewonnen werden vom richtigen Schmp. 149° , während aus den ätherischen Mutterlaugen ein Körper isolirt wurde, der nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 135° zeigte und ebenfalls aus den Mutterlaugen des Benzaldehydderivates erhalten wurde, wahrscheinlich Phenylhydrazin-glyoxylsäureanilid, da er Fehling'sche Lösung erst nach längerem Kochen etwas reducirt.

Das Hauptproduct der Reaction ist demnach die unsymmetrische Hydrazinverbindung; das Anilinderivat der Chloressigsäure verhält sich also auffallender Weise ganz anders, wie der Ester derselben, und es dürfte wohl von Interesse sein, den Einfluss anderer mit dieser Säure verbundenen Gruppen auf die Hydrazinbildung zu untersuchen.

Das unsymmetrische Phenylhydrazidoacetanilid giebt bei der Behandlung mit Nitrit und Säure ein Nitrosoderivat vom Schmp. 144° , das, wie zu erwarten war, sich als identisch erwies mit dem Nitrosamin, welches aus dem Anilidoacetanilid (Phenylglycinanilid Schmp. 112°) erhalten wurde. Beide Körper können nach E. Fischer's Methode zum unsymmetrischen Hydrazin reducirt werden. Beim Kochen des α -Phenylhydrazidoacetanilids mit verdünnten Säuren oder Alkalien bildet sich eine in Alkalien leicht lösliche Verbindung vom Schmp. 205° , das Auftreten geringer Mengen derselben konnte auch stets beim Verseifen der Acetylverbindung mit Schwefelsäure beobachtet werden. Kocht man dagegen kurze Zeit mit Natriumalkoholat-

¹⁾ Diese Berichte 26, 945, Ref. 816; 27, 2961, Ref. 130.

Lösung, so erhält man einen in Alkalien sowohl wie in Säuren unlöslichen Körper vom Schmp. 273°, vielleicht ist derselbe mit dem von Abenius¹⁾ beschriebenen Diphenyldiketopiperazin (Schmp. 263°) identisch.

Wir möchten die Herren Fachgenossen bitten, uns das eben skizzierte Gebiet, sowie die Einwirkung von Rhodanverbindungen auf Chloracetanilid, welche hier schon untersucht wird, auf kurze Zeit zu überlassen.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

358. Augustin Wróblewski: Notiz über das Verhalten der Sulfocyansäure zu den Magenfermenten.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die vor Kurzem in diesen Berichten veröffentlichte Mittheilung von M. Nencki: »Ueber das Vorkommen von Sulfocyansäure im Magensaft« hat mich bei der Ausführung von Verdauungsversuchen mit den anderen Säuren getroffen; es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, auch die Wirkung dieser Säure auf die Magenfermente zu beobachten, um so mehr, als M. Nencki selbst diese Frage gestellt hat.

Zu diesem Zwecke wurde eine $\frac{1}{10}$ norm. Lösung der reinen Sulfocyansäure vorbereitet. Die Sulfocyansäure wurde durch Destillation einer Mischung von Rhodankalium und starker Schwefelsäure im Vacuum gewonnen.

Vor Allem sollte man ermitteln, ob irgend eine spezifische Wirkung der Sulfocyansäure auf das Pepsin zu Stande kommt. Dem entsprechend wurden nicht die natürlichen Verhältnisse im Versuche berücksichtigt, sondern solche, welche am stärksten die gesuchte Wirkung zu Tage bringen konnten.

Ich habe 10 ccm $\frac{1}{20}$ norm. Salzsäure, 5 ccm einprocentiger Caseinlösung in Natronlauge und 0.05 g Pepsin gemischt und andererseits 10 ccm $\frac{1}{20}$ norm. Sulfocyansäure, 5 ccm von derselben Caseinlösung und 0.05 g Pepsin bereitet. Die beiden sauren Mischungen wurden gleichzeitig bei 40° C. in den gleichweiten Probirgläschen digerirt. Nach dem Verlaufe von einer Stunde hatte sich in den beiden Mischungen gleichzeitig das Paranuclein abgespalten und die Verdauung schritt

¹⁾ Diese Berichte 21, 1665.