$$\begin{array}{lllll} C_6\,H_4 < & NO_2\,(1) & C_6\,H_4 < & NH_2\,& (1)\,^1) \\ C_6\,H_3 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_3 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1)\,^1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1) \\ C_6\,H_4 < & (1) & C_6\,H_4 < & (1) \\ C$$

Die auffallendsten dieser Ergebnisse sind diejenigen mit der Nitrobenzoësäure und dem Chlornitrobenzol, indem die zum Nitroradical in Parastellung befindliche Gruppe in beiden Fällen durch den Sauerstoff ausgetrieben wird. Ob dieses Verhalten, wie nicht unwahrscheinlich erscheint, ein allgemeines Kennzeichen von Nitroverbindungen mit negativen Paragruppen ist, muss durch eine Untersuchung anderer solcher Körper festgestellt werden.

Es ist auch bemerkenswerth, dass das Sauerstoffatom in blos einem der sechs Fälle, dem des Nitrotoluidins, irgend welche Tendenz aufweist, in eine andere als die Parastellung zu wandern.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, August 1895.

# 468. C. Blacher: Synthesen mittels Natramidverbindungen. (Weitere Mittheilung.)

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Da ich durch Aenderung meiner Stellung in der Lage bin, meine Untersuchungen in diesem Gebiete bis auf weiteres unterbrechen zu müssen, so will ich die mittlerweile ausgeführten weiteren Versuche noch in Folgendem anführen und kann die Bitte, mir dieses Gebiet zu überlassen, nicht mehr aufrecht erhalten.

Ich habe noch weiter studirt: die Darstellung der Natramidverbindungen und die Einwirkung von halogenisirten Kohlenwasserstoffen, Säureanhydriden und Estern auf dieselben.

<sup>1)</sup> Die thatsächlich isolirte Substanz war ein Condensationsproduct von diesem mit einer zweiten Molekel von Paranitrotoluol. Dieses ist aber unzweifelhaft das primäre Reductionsproduct.

#### 1. Darstellung der Natramidverbindungen.

Ausser dem in der vorigen Mittheilung 1) angeführten Acetamidnatrium, Benzamidnatrium und Phenylharnstoffnatrium lassen sich nach der dort erwähnten Methode noch das Succinimidnatrium und Phtalimidnatrium darstellen.

Das Phtalimidnatrium fällt beim Abdestilliren des Alkohols im Vacuum aus der alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen Natrium und Phtalimid in Blättchen aus und lässt sich dann durch weiteres Verjagen des Alkohols bis zur Trockne sehr schön rein erhalten, während man der Lösung äquivalenter Mengen Succinimid und Natrium etwas wasserfreies Xylol zugeben muss, um die Löslichkeit des Succinimidnatriums in Alkohol zu erschweren, da sonst das Salz nicht ausfällt und schliesslich nur ein zäher, erst allmählich krystallisirender Leim nachbleibt.

Die Beobachtung von Landsberg<sup>2</sup>) bestätigte sich, dass das Succinimidnatrium ganz ausserordentlich hygroskopisch ist.

Diese Methode verdient besonders bei den Imiden den Vorzug vor der bis jetzt angewandten Darstellung mittels alkoholischen Kalis<sup>3</sup>), weil sich hier das phtalaminsaure und succinaminsaure Natrium nicht bilden können und sie wohl, besonders mit der für das Succinimidnatrium angegebenen Variation, für die Natriumverbindungen der meisten Imide anwendbar sein wird, abgesehen davon, dass die Ausbeuten hier so gut wie theoretische sind.

Die Darstellung des Brompropionamidnatriums gelingt nicht; wenn man das Brompropionamid in eine 7 procentige Lösung der äquivalenten Menge Natrium in absolutem Alkohol einträgt, löst es sich sofort vollständig auf, nach Zusatz von absolutem Aether fällt jedoch nicht das Natriumsalz desselben, sondern Bromnatrium; es musste sich mithin das Aethoxypropionsäureamid gebildet haben; beim Eindunsten der abfiltrirten Lösung hinterblieb auch ein in der Kälte erstarrender Rückstand, der, auf Thonplatten gebracht, Krystalle hinterlässt, die zwischen 61 und 62° schmelzen und das von Wurtz dargestellte Aethoxypropionsäureamid waren; derselbe hat es jedoch aus dem Aethoxypropionsäureester mittels alkoholischen Ammoniaks erhalten.

Ob sich diese Beobachtung zur allgemeinen Darstellungsweise der äthoxylirten Amide, Anilide und Toluide verwenden lasse, muss ich nun ungesagt lassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 432. 2) Ann. d. Chem. 215, 203.

<sup>3)</sup> Gabriel, diese Berichte 20, 2225; Landsberg, Ann. d. Chem. 215, 200.

<sup>4)</sup> Ann. chim. [3] 59, 174.

### Eiwirkung von Halogenkohlenwasserstoff auf Natramidverbindungen.

Beim Weiterführen der durch die vorige Publication mitgetheilten Versuche erwies es sich, dass Benzamidnatrium mit Jodäthyl oder Bromäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf 200° C. 4 bis 5 Stunden im Oelbade erhitzt, sich wohl umsetzen und aus den Reactionsproducten sich auch das schon bekannte¹) Aethylbenzamid vom Schmelzpunkt 63-66° isoliren lässt; da ich jedoch die für diese Umsetzungen günstigen Bedingungen noch nicht festgestellt hatte, so waren die Ausbeuten gering.

Die Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzamidnatrium lieferte unter denselben Bedingungen jedoch kein Aethylenbenzamid, vielmehr war eine Bromwasserstoffabspaltung vom Aethylenbromid eingetreten, was beim Oeffnen des Rohres entweichende, mit heller Farbe brennende Gase verriethen.

Succinimidnatrium mit Benzylchlorid im Ueberschuss übergossen und 4 Stunden am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction gekocht, lieferte das von Werner<sup>2</sup>) aus Succinimid, Benzylchlorid und alkoholischem Kali dargestellte Benzylsuccinimid vom Schmelzpunkt  $104-105^{\circ}$ , welches sich beim Erkalten der vom Chlornatrium abfiltrirten Benzylchloridlösung in centimeterlangen, mit pyramidenförmigen Hohlräumen versehenen und infolgedessen an einer Seite offenen Krystallen ausschied und aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt werden konnte.

Die Umsetzungen von Phtalimidkalium mit Jodäthyl und Aethylenbromid sind schon von Graebe und Pictet, sowie von Gabriel durchgeführt worden, wie überhaupt Umsetzungen von Phtalimidkalium mit Halogenkohlenwasserstoffen schon erschöpfend studirt worden sind<sup>3</sup>).

Natracetanilid, dargestellt durch Eintragen von Natrium in eine heisse Lösung von Acetanilid in Xylol und Absaugen der das überschüssige Acetanilid enthaltenden Xylollösung vom Natronsalze, schien, mit überschüssigem Benzylchlorid übergossen und bis zur neutralen Reaction gekocht, Acetbenzylanilid zu geben, da nach dem Abdestilliren des Benzylchlorids im Vacuum alles Uebrige bei einem Drucke von 40 mm zwischen 230 und 240° überging und der Analyse nach

Analyse: Ber. für C<sub>15</sub> H<sub>15</sub> NO

Procente: N 6.22
Gef. » » 5.75

die Hauptmenge aus Acetbenzylanilid bestand.

<sup>1)</sup> Romburgh, Recueil de Tr. 4, 390; Gattermann und Schmidt, Ann. d. Chem. 244, 50. 2) Soc. 55, 629.

<sup>3)</sup> Die hierauf bezügliche Literatur findet sich zusammengestellt bei Gabriel, diese Berichte 24, 3104.

Es ist ein in den meisten Lösungsmitteln, ausser Wasser und Ligroïn, lösliches Oel, das im Lichte sehr schnell grün wird.

Die bei der Umsetzung des Chloressigesters mit Benzamidnatrium beobachtete Spaltung des Esters 1) veranlasste mich, die Einwirkung der Natramidverbindungen auf Ester und die noch leichter spaltbaren Säureanhydride näher zu untersuchen.

## Einwirkung von Säureanhydriden auf Natramidverbindungen.

Ich liess Benzoësäureanhydrid auf Benzamidnatrium einwirken und gelangte, wie erwartet, nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 . CO . N H Na + (C_6 H_5 . CO)_2 O$$

$$= (C_6 H_5 . CO)_2 N H + C_6 H_5 . COO Na$$

zu dem bei 148-1490 C. schmelzenden Dibenzamid<sup>2</sup>).

Die Einwirkung wurde in einem Probirröhrchen im Oelbade vorgenommen und die Temperaturen beobachtet; bei 80° im Oelbade begann die Reaction, denn die Temperatur der Masse stieg schnell über 100°; nachdem das Oelbad noch eine Stunde auf 160° gehalten worden war, um die Reaction zu Ende zu führen, wurde die nach dem Erkalten vollständig erstarrte Masse gepulvert und mit Benzol ausgekocht; aus dem erkaltenden Benzol krystallisirte das Dibenzamid.

Tribenzamid hatte sich nicht gebildet.

Auf analoge Weise wurde die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzamidnatrium vorgenommen; die Einwirkung begann sofort unter Wärmeentwicklung; nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse; mit Benzol ausgekocht, krystallisirte aus letzterem eine Substanz, welche sich nach der Analyse

Analyse: Ber. für C9 H9 NO2.

als das schon von mehreren Forschern<sup>3</sup>) auf andere Weise dargestellte Acetylbenzamid erwies.

Der Schmelzpunkt lag, wie schon früher beobachtet, bei 115 bis 116°. Die Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Acetamidnatrium lieferte gleichfalls eine bei 115—116° schmelzende Verbindung von gleichen Eigenschaften, die wohl auch das Acetylbenzamid sein wird.

Die Darstellung von diacidylirten Aniliden durch Einwirkung von Säurechlorid auf Natracetanilid ist Paal und Otten 4) nicht gelungen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 437. 2) Diese Berichte 28, 435.

<sup>3)</sup> Pinner und Klein, diese Berichte 11, 9; Pinner, diese Berichte 25, 1936; Colby und Dodge, Americ. chem. Journ. 13, 6.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 2587.

Wohl erhielt Kay Diacetanilid durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetanilid<sup>1</sup>) und andere diacidylirte Anilide aus Säureanhydrid und Phenylsenföl<sup>2</sup>), sowie Bistrzycki und Ulffers<sup>3</sup>) Diacetanilid aus Acetanilid und Essigsäureanhydrid.

Auch hier habe ich das Säureanhydrid dem Säurechlorid bei der Umsetzung mit Natriumverbindungen vorgezogen.

Die Reaction wurde in Xylolsuspension vorgenommen und ging sehr gut von statten, das Isoliren des Productes war jedoch nicht überall gleich leicht und habe ich vorläufig nur die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natracetanilid durchgeführt.

Bei der Destillation der Kylollösung im Vacuum erhielt ich nach Abdestilliren des Kylols eine unter einem Druck von 30 bis 40 mm bei 210° übergehende Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrte und nach dem Befreien von der Mutterlauge auf Thonplatten bei 36-37° schmolz und auch der Analyse nach

Analyse: Ber. für C10 H11 NO2.

identisch mit dem von Kay dargestellten Diacetanilid war.

Da die Ausbeuten bei diesen Umsetzungen befriedigende sind, so dürfte sich besonders die Einwirkung von Säureanhydrid auf Säureamidnatrium als allgemeine Darstellungsmethode der monoacidylirten Säureamide empfehlen.

4. Einwirkung von Estern auf Natramidverbindungen. Darstellung des äthylschwefelsauren Natrons.

Wie ich zu den monoacidylirten Säureamiden gelangt war durch Säureanhydride, versuchte ich auf analogem Wege durch Einwirkung von Estern auf die Natramidverbindung nach folgender Gleichung

$$C_6 H_5 . CO . NH Na + KO SO_2 . O C_2 H_5$$
  
=  $C_6 H_5 . CO . NH . C_2 H_5 + NaK SO_4$ 

zu den alkylirten Säureamiden zu gelangen.

Während sich im Allgemeinen die Ester, so z. B. der Benzoësäureäthylester nicht leicht genug spalten, gelang es mir durch Anwendung eines Estersalzes der Schwefelsäure diese Reaction brauchbar zu machen.

Da die Darstellung der äthylschwefelsauren Alkalien aus dem Baryt- oder Kalksalz<sup>4</sup>) etwas umständlich ist, versuchte ich eine einfachere Darstellungsweise derselben zu erreichen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2853. 2) Diese Berichte 26, 2851.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 91.

<sup>4)</sup> Marcheand, Poggendorf's Annalen 41, 495.

Als ich die nach Claesson 1) durch vorsichtiges Eingiessen des Alkohols in das gut gekühlte Schwefelsäurechlorhydrin dargestellte Aethylschwefelsäure mit Soda neutralisirte und das Wasser im Vacuum abdestillirte, war doch eine Zerstörung der Estersäure eingetreten, denn der Niederschlag enthielt — anstatt 15.54 pCt. — 27 pCt. Natrium, während Natriumsulfat nur ein wenig mehr, nämlich 30.36 pCt. Natrium enthält.

Darauf neutralisirte ich die in absolutem Aether gelöste Säure mit einer Natriumäthylatlösung, filtrirte die Lösung vom entstandenen Niederschlag ab, trocknete ihn schnell auf Thonplatten und liess ihn darauf im Vacuum an einer Luftpumpe in einem Wasserbade am besten bei einer Temperatur von 80° C., da darüber hinaus das äthylschwefelsaure Natron nach den Beobachtungen von Marcheand<sup>2</sup>) sich schon zu zersetzen anfängt, 3-4 Stunden stehen.

Die Säure musste in Aether gelöst werden, damit sie sich nicht mit dem Alkohol der Natriumäthylatlösung esterificirt, und im Allgemeinen schnell gearbeitet werden, damit nicht zu viel Feuchtigkeit angezogen wird, welche zersetzend wirkt.

Damit war der Zweck erreicht, denn obgleich dem Niederschlage Natriumsulfat — aus der im Chlorhydrin enthaltenen Schwefelsäure und vielleicht auch dem durch nicht glatte Umsetzung unverändert gebliebenen Chlorhydrin selbst stammend — und auch etwas mechanisch eingehülltes Natriumäthylat beigemengt war, liess sich das so dargestellte äthylschwefelsaure Natron sehr schön zu den folgenden Umsetzungen verwenden, indem aus dem Gewichtsverlust beim Glühen die Menge des in ihm enthaltenen reinen Salzes bestimmt wurde und daher bei der Berechnung der anzuwendenden Menge berücksichtigt wurde <sup>3</sup>).

Das auf die obige Weise dargestellte rohe äthylschwefelsaure Natron enthielt 89.3 pCt. reines Salz und wurde in guter Ausbeute

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2], 19, 245.

Poggendorf's Annalen 41, 495.

<sup>3)</sup> Die Berechnung wurde unter der Annahme ausgeführt, dass die Beimengung nur aus Natriumsulfat besteht — welche Annahme man auch ohne grossen Fehler machen kann, da ja das Natriumäthylat in geringerer Menge vorhanden ist und ausserdem das Molekulargewicht desselben (68) nicht viel von dem halben Molekulargewicht des Natriumsulfats (71) abweicht — und zwar aus den Gleichungen: x + y = a;  $x + \frac{71}{148}y = b$ ; wobei a das Gewicht einer zur Analyse entnommenen Probe vor dem Glühen und b nach dem Glühen ist, x die Menge des beigemengten Natriumsulfats und y diejenige des reinen äthylschwefelsauren Natrons bedeutet und zwar nach der Formel y = 1.922 (a - b) oder in Procenten  $y^0/_0 = 192.2$  ( $1 - \frac{b}{a}$ ).

erhalten, die Verluste rührten nur vom schnellen Arbeiten her; die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten fast gar keinen Niederschlag, wohl aber die schwerer flüchtigen Oele.

Möglicherweise lässt sich auch, wenn man mit ganz reinen Reagentien arbeitet und den Alkohol im Ueberschuss nimmt, das Salz frei von Natriumsulfat darstellen.

Die Einwirkung von Benzamidnatrium auf äthylschwefelsaures Kali wurde auch in einem im Oelbade befindlichen Reagensglase vorgenommen und beide Salze in feingepulvertem staubtrocknem Zustande auf einander einwirken gelassen; bei 175° im Oelbade begann die Einwirkung, die sich durch Steigen der Temperatur in der Reactionsmasse über die Oelbadtemperatur hinaus bemerkbar machte; das nach dem Erkalten erstarrte Gemenge wurde mit Aether ausgezogen und der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebene Rückstand aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt.

Die Krystalle hatten den Schmelzpunkt 66-690 und waren Aethylbenzamid, was die Analyse bestätigte.

Analyse: Ber. für C9 H11 NO.

Procente: N 9.39.
Gef. » » 9.80.

In derselben Weise wurde die Einwirkung von äthylschwefelsaurem Kali auf Phtalimid natrium vorgenommen und begann die Einwirkung in diesem Falle bei 190° im Oelbade, indem eine bei dieser Temperatur flüssige Verbindung auftrat, die nach dem Erkalten erstarrte und mit Benzol, worin sie leicht löslich ist, extrahirt werden konnte; der Verdunstungsrückstand wurde aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt und hatten die Krystalle den Schmelzpunkt 78—79°, den Michael¹) für das Aethylphtalimid angiebt.

Die Stickstoffbestimmung ergab den für dasselbe berechneten Werth:

Analyse: Ber. für C10 H9 NO2.

Procente: N 8.00.
Gef. » » 8.17.

Dieselben Umsetzungen mit dem Natriumsalz der Aethylschwefelsäure vorgenommen verliefen analog.

Obgleich diese Methode noch nicht vollständig ausgearbeitet werden konnte, so waren doch die Ausbeuten derart, dass man an die Möglichkeit einer allgemeinen Anwendbarkeit derselben denken konnte, zumal sie in manchen Beziehungen Bequemlichkeiten bot.

Die Einwirkung von Jod auf Succinimidnatrium und Natracetanilid nach Analogie der früher<sup>2</sup>) publicirten Versuche führte zu keinen fassbaren Producten, es liess sich fast immer entweder gleich oder erst nach dem Behandeln mit Natriumthiosulfat das Ausgangs-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1644. 2) Diese Berichte 28, 435.

material zurückerhalten, was nur auf Entstehung von Jodadditionsproducten deutete.

Was nun die Schlüsse anbetrifft, die man aus diesen Versuchen in Betreff der Constitution der Natramidverbindungen ziehen kann, so beweisen sie alle die Richtigkeit der schon von vielen Forschern, besonders von Comstock und Wheeler 1) gemachten Annahme, dass das Natrium direct am Stickstoff sitzt, während im Gegentheil die Silberamidverbindungen so reagiren, als ob das Silber durch Vermittlung des Sauerstoffs an den Stickstoff gekettet wäre.

Benzoylbenzylamin, welches Beckmann<sup>2</sup>) aus Benzylamin und Benzoylchlorid dargestellt hat, entsteht auch aus Benzamidnatrium und Benzylchlorid<sup>3</sup>).

Benzamidnatrium liefert mit Säureanhydriden und den Estersalzen der Schwefelsäure nur acidylirte und äthylirte Benzamide, aber keine Benzimidoäther, die doch hier leicht entstehen könnten.

Benzamidnatrium giebt mit Jodäthyl Aethylbenzamid <sup>4</sup>), während Benzamidsilber mit Jodäthyl nach den Beobachtungen von Tafel und Enoch <sup>5</sup>) Benzimidoäthyläther liefert.

Hierher gehört auch die Beobachtung von Comstock und Wheeler<sup>6</sup>), dass Succinimidsilber mit Jodäthyl Succinimidäthyläther liefert, während Succinimidnatrium Aethylsuccinimid giebt.

Dass Succinimidnatrium, wie auch Phtalimidnatrium und Phtalimidkalium auch wie erwartet reagiren, zeigt ausser der eben angeführten Beobachtung die Entstehung des Benzylsuccinimids aus Benzylchlorid und Succinimidnatrium 7), des Aethylphtalimids aus Phtalimidnatrium und äthylschwefelsaurem Kali 8) und noch andere schon früher gemachte Beobachtungen 9).

Zum Schluss möchte ich noch die gelegentlich der Versuche zur Darstellung der Säurebromanilide gemachte Beobachtung erwähnen, dass sich das Acetanilid und Acetparatoluid sehr leicht und quantitativ in wässriger Lösung (— wobei man die Löslichkeit durch Zusatz von Alkohol unbeschadet unterstützen kann —) bromiren lassen, indem man Bromwasser bis zur nicht mehr verschwindenden Gelbfärbung zusetzt; sollte die Anfangs auftretende Gelbfärbung nicht sogleich verschwinden wollen, so muss man die Bromirung durch gelindes Anwärmen im Wasserbade unterstützen.

Schon beim Hinzufügen des ersten Tropfens Bromwasser fällt die bromirte Verbindung in fast vollständig reinem krystallinischen Zustande aus.

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 13, 514. 2) Diese Berichte 23, 3334.

<sup>3)</sup> C. Blacher, diese Berichte 28, 434. 4) vergl. oben.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 23, 103. 6) Americ. Chem. Journ. 13, 514.

<sup>7)</sup> vergl. oben. 8) vergl. oben.

<sup>9)</sup> vergl. Gabriel, diese Berichte 24, 3104.

Das Acetanilid liefert das schon von Remmers<sup>1</sup>) durch Bromirung in Eisessiglösung mittels Brom erhaltene, bei 167—168° schmelzende Acetparabromanilid und Acetparatoluid das schon von Wroblewsky<sup>2</sup>) durch Einwirken von Brom auf in Wasser suspendirtes Toluid dargestellte Aceto-m-brom-p-toluidin.

Die Absicht, die Verallgemeinerung dieser Art der Bromirung durch ihre Anwendung auf die Nitro- und einige Chlor- und Bromderivate der Anilide und Toluide zu prüfen, muss ich nun aufgeben.

Riga. Juli 1895.

Chemisches Laboratorium am Polytechnicum.

#### 469. Br. Pawlewski: Ueber Allofluoresceïn.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

Wie ich bereits früher berichtet habe, entsteht bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Resorcin ein in alkalischen Lösungen stark fluorescirender Körper, welcher in seinen Eigenschaften von Fluorescein verschieden ist. Die Reinigung dieses Productes bereitete mir viele Schwierigkeiten, so dass es mir erst nach vielen Versuchen gelang, einen genügend reinen, oder auch absolut reinen, der Formel

CO
$$C_{14}H_8O_4 = C_6H_4 \bigcirc O$$

$$C: O_2C_6H_4$$
or Fluorescein, sich sowohl durch

entsprechenden, von Fluorescein sich sowohl durch Zusammensetzung, als auch Eigenschaften unterscheidenden Körper zu erhalten. Diesem Körper lege ich den Namen Allofluorescein bei.

Beim Erwärmen von Phtalylchlorid mit Resorcin auf dem Wasserbade mit Lösungsmitteln, oder auch ohne dieselben, erhält man eine mehr oder weniger rothe, nach der Reinigung mehr oder weniger gelbe, zwischen 130—140° schmelzende, in alkalischer Lösung stark fluorescirende, amorphe Masse, welche bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate giebt. Durch Erwärmen des rothen oder gelben Reactionsproductes während einiger Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 150—170°, Abdampfen der Masse bis zur Trockne und mehrmaliges Auskochen derselben mit Alkohol, Essigsäure, erhält man eine amorphe, dem Schellack ähnliche Masse, welche nach Zerreiben kaum schwach gelblich ist und bei der Analyse folgende Resultate liefert.

Analyse: Ber. Procente: H 3.64, 3.38, 3.74, 3.87, 3.69, 3.85.

\*\* C 69.83, 70.10, 69.51, 69.55, 69.63, 69.67.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 346. 2) Ann. d. Chem. 168, 153.