

schiedenen Alkaloiden anstellten — am meisten eignete sich dazu das Strychninsalz — lieferten indessen immer wieder völlig inactive Säure. — —

Zu den vorher geschilderten Versuchen mit substituirten Thymotinsäuren war ich wesentlich durch die Erwägung veranlasst worden, dass derartige Untersuchungen möglicherweise einen Anhalt zur Beurtheilung der Frage liefern würden, ob die Kohlenstoffatome des Benzols in einer Ebene liegen, oder aber im Sinne einer körperlichen Figur angeordnet seien.

Ich beabsichtige hierbei übrigens keineswegs, das, nach mancher Richtung sehr beachtenswerthe Sachse'sche Benzolmodell zu kritisiren, welches leider den Nachtheil hat, mit den Grundlehren der Valenztheorie in unvereinbarem Widerspruch zu stehen. Sein grosser Vorzug besteht darin, dass es im Stande ist, den principiellen Unterschied einsehen zu lassen, welcher thatsächlich zwischen den Ortho- und Paraverbindungen einerseits, den Meta-Verbindungen andererseits besteht.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

548. M. Kerschbaum: Ueber Synthesen mittels Chlorjod.

(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Um die Frage zu prüfen, ob das Jodatome in ähnlicher Weise wie Brom und Chlor völlig hindernd auf die Esterbildung aromatischer Säuren einwirke, wenn es sich in Orthostellung zum Carboxyl befindet, beabsichtige ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Victor Meyer

eine Säure von der Formel: $\text{R} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{J} \end{array}$ darzustellen. Es erschien mög-

lich, eine solche aus dem *as*-Metaxylylidin $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ zu erhalten, da mit Sicherheit vorauszusehen war, dass dieser Körper beim Jodiren

eine Base: $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ liefern werde.

Gelang es, in dieser die Amidogruppe nach Sandmeyer durch Carboxyl zu ersetzen, so musste eine Säure von der gesuchten Structur entstehen.

Die Jodirung des Xylidins versuchte ich nach den Angaben von Michael und Norton¹⁾ durch Einwirkung von Chlorjod auf das salzsaure Salz der Base zu bewirken. In der That erhielt ich die gesuchte Jodbase, deren Amidogruppe sich leicht durch Cyan ersetzen liess. Leider bot die Verseifung des erhaltenen Nitrils Schwierigkeiten [die übrigens noch überwunden werden sollen] und wurde die gesuchte Säure bisher nicht gewonnen. Dagegen machte ich bei der Jodirung die überraschende Beobachtung, dass unter gewissen Umständen eine jodfreie Base gebildet wird, welche mein Interesse von nun ab ganz in Anspruch nahm. Im Folgenden ist über die Gewinnung derselben sowie über die Aufklärung ihrer Constitution berichtet.

Einwirkung von einem Molekül Chlorjod auf ein Molekül *as-m*-Xylidin.

Das Chlorjod liess ich in der von Michael und Norton angegebenen Weise auf die salzsaure Lösung des Xylidins einwirken. Das Reactionsproduct bestand aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit neben reichlicher Ausscheidung eines stark jodhaltigen Harzes. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und bis zur schwach sauren Reaction mit Natronlauge versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Jodxylidin in bräunlichen, krystallinischen Flocken ab; durch Umkrystallisiren aus Alkohol konnte das Product leicht rein erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}NJ$.

Procente: J 51.91.

Gef. » » 51.46.

Da die Halogene erfahrungsgemäss die *o*- und *p*-Stellung zur Amidogruppe bevorzugen, im *as-m*-Xylidin eine *o*- und die *p*-Stellung bereits besetzt sind, so ist anzunehmen, dass sich ein *o*-Jod-*m*-Xylidin gebildet hat.

Das Jodxylidin bildet farblose zolllange Nadeln; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

Der Schmelzpunkt liegt bei 65⁰.

Das salzsaure Salz des Jodxylidins ist in Wasser verhältnissmässig schwer löslich; es scheidet sich beim Erkalten einer Lösung des Jodxylidins in warmer concentrirter Salzsäure in weissen Nadelchen ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz, ohne zu schmelzen, unter Abscheidung von Salzsäuregas und Joddämpfen.

Leichter löslich in Wasser ist das salpetersaure und schwefelsaure Salz des Jodxylidins.

¹⁾ Diese Berichte 11, 107.

Die Acetylverbindung der Base kann leicht durch viertelstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen werden. Die erkaltete Lösung wird in Alkohol eingetragen, abgedampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet glänzende weisse Blättchen, welche schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°.

Analyse: Ber. für $C_8H_9JN \cdot COCH_3$.

Procente: N 4.84.

Gef. » » 4.66.

Das Nitril des Jodxylidins wurde nach der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen. Die Diazotirung der Base muss wegen der Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes in sehr verdünnter Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden. Beim Erwärmen der Diazolösung mit der Kupfercyanürlösung scheidet sich nicht das Nitril, sondern anscheinend eine Doppelverbindung desselben mit Kupfercyanür in Form eines rothbraunen Niederschlages ab. Die Doppelverbindung wird jedoch durch Behandeln mit Schwefelammoniumlösung leicht zersetzt und kann das Nitril durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden.

Aus Ligroïn umkrystallisirt bildet das Joddimethylbenzonitril ($CN : CH_3 : CH_3 : J = 1 : 2 : 4 : 6$) gelbliche Nadelchen vom Schmelzpunkt 135°; welche leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser sind.

Analyse: Ber. für C_8H_8JCN .

Procente: N 5.46.

Gef. » » 5.54.

Versuche, das Nitril zu verseifen, blieben, trotzdem die verschiedensten Methoden angewendet wurden, bisher erfolglos, sollen aber noch fortgesetzt werden. Die Schwierigkeit liegt einerseits an der leichten Eliminirbarkeit des Jodatoms, andererseits erschwert jedenfalls die Stellung der Cyangruppe (die beiden benachbarten Stellungen sind von einem Jodatom resp. einer Methylgruppe besetzt) die Verseifung ungemein; vgl. V. Meyer, diese Berichte 28, 1254.

Einwirkung von zwei Molekülen Chlorjod auf ein Molekül *as-m*-Xylidin. Tetramethyl-*o*-diamidodiphenyl.

Um die Ausbeute an Jodxylidin, die ziemlich gering war, zu erhöhen oder event. ein Dijodxylidin zu gewinnen, liess ich in gleicher Weise 2 Moleküle Chlorjod auf ein Molekül Xylidin einwirken. Die von dem jodhaltigen Harze abfiltrirte Flüssigkeit wurde, wie oben angegeben, mit Natronlauge behandelt, wobei sich Jodxylidin abschied. In dem vollständig alkalisch gemachten Filtrate entstand nach einigem Stehen ein weisser krystallinischer Niederschlag, der

sich als nicht jodhaltig erwies. Da der Körper sich als Base erwies, so lag die Vermuthung nahe, dass eine Condensation des Xylidins vorliege, was die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auch bestätigte.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_2$.

Procente: C 80.01, H 8.33, N 11.66.

Gef. » » 80.54, » 8.35, » 11.78.

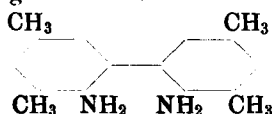
Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Beckmannschen Methode (Siedepunktserhöhung in ätherischer Lösung) ausgeführt und ergab folgende Werthe.

Ber. für $C_{16}H_{20}N_2$.

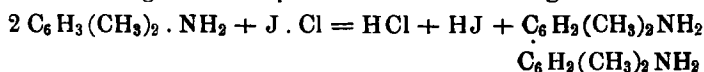
Molekulargewicht: 240.

Gef. » » 249, 243.

In welcher Weise die beiden Xylidinmoleküle mit einander verbunden sind, war zunächst nicht zu sagen. Durch den Nachweis zweier primärer Amidogruppen und durch die Bildung einer Imidverbindung konnte jedoch die Constitution des Körpers unzweifelhaft festgestellt werden und zwar haben wir es mit einem *o*-Diamidodixylyl zu thun von folgender Constitution:



Die Bildung dieses Körpers erklärt sich nach folgender Gleichung:



Die Ausbeute ist wechselnd; aus 10.0 g Xylidin wurden neben Jodxylidin 0.3—0.8 g dieses Körpers gewonnen.

Unter verschiedenen Versuchsbedingungen wurden folgende als die besten erkannt: 10.0 g *as-m*-Xylidin gelöst in 8.0 g conc. Salzsäure und 70.0 g Wasser werden bei 20—25° mit 27.0 g Chlorjod in der von Michael und Norton beschriebenen Weise behandelt, wozu 2½—3 Stunden erforderlich sind.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Base farblose kleine rhombische Tafeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und Aether sind.

Der Schmp. liegt bei 180°. In kleinen Mengen destillirt der Körper nahezu unzersetzt.

Von den Salzen ist das salzsaure und schwefelsaure Salz sehr leicht löslich. Charakteristisch ist das salpetersaure Salz, welches sich aus einer Lösung der Base in wenig warmer verdünnter Salpetersäure in grossen weissen Prismen ausscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_2(HNO_3)_2$.

Procente: N 15.3.

Gef. » » 15.35.

Das Platindoppelsalz scheidet sich beim Zusammenbringen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung als kristallinischer gelber Niederschlag ab, welcher unlöslich in Wasser und Alkohol ist.

Analyse: Ber. für $\text{PtCl}_4\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2(\text{HCl})_2$.

Procente: Pt 29.86.

Gef. » » 29.98.

Die Diacetylverbindung der Base wurde durch halbstündiges Kochen derselben mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Aus verdünntem Alkohol umkristallisirt bildet der Körper weisse kleine Blättchen, die unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 210° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$.

Procente: N 8.64.

Gef. » » 8.25.

Da sich das *o*-Diamidodixylyl leicht diazotiren lässt, war es nicht uninteressant, auch die Azofarbstoffe der Base zu untersuchen. Die Diazotirung wurde unter Eiskühlung mit einer vorher auf Toluidin eingestellten Natriumnitritlösung vorgenommen. Es konnte auf diese Weise leicht durch Berechnung festgestellt werden, dass auf ein Molekül der Base zwei Moleküle Natriumnitrit nöthig waren, dass folglich dieselbe auch 2 primäre Amidogruppen enthält.

Mit α - und β -Naphthol bildet die Diazoverbindung schön rothe, in Wasser unlösliche Farbstoffe. Mit Salicylsäure und Phenol wurden einander ganz ähnliche, in Wasser unlösliche, gelbgrüne Farbstoffe erhalten.

Analyse des β -Naphtholfarbstoffes: Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4$.

Procente: N 10.17.

Gef. » » 9.55.

Mit Naphtionsäure und Naphtoldisulfosäure bildete die Base keinen Farbstoff. Dagegen wurde mit der Schäffer'schen Säure ($\beta_1\beta_3$ -naphtolmonosulfonsaures Natrium) ein in Wasser löslicher, schön rothbrauner Farbstoff erhalten.

Tetramethyldiphenylimid. (Tetramethylcarbazol).

Täuber¹⁾ entdeckte zwei Wege um vom *o*-Diamidodiphenyl zum Carbazol zu gelangen. Der eine besteht darin, dass er die Base mit Mineralsäuren im Rohre auf 250° erhitzte, wobei sich in fast quantitativer Ausbeute Carbazol bildete; im andern Falle trug er die Tetrazolösung der Base in überschüssige Kaliumsulfidlösung ein, wobei sich ebenfalls, statt eines Sulfids, Carbazol bildete. Ich versuchte nun auf dieselbe Weise, das Diamidodixylyl in das Imid zu verwandeln. Während das Erhitzen der Base im Rohr mit Mineral-

¹⁾ Diese Berichte 24, 127 und 26, 1703.

säuren zu keinem Resultate führte, gelang es auf dem andern Wege, zum Imid zu gelangen.

Die Base wurde auf bekannte Weise diazotirt und die Tetrazolösung allmählich unter stetem Umrühren einer mit Eis gekühlten überschüssigen Kaliumsulfidlösung zugesetzt.

Letztere wurde nach der Angabe Täuber's durch Vermischen eines Volums 30 proc. Kalilauge mit dem gleichen Volum mit Schwefelwasserstoff gesättigter Kalilauge derselben Concentration dargestellt. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich neben wenig Harzabscheidung ein gelber Niederschlag bildete. Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

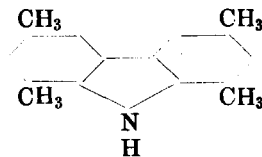
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N$.

Procente: C 86.07, H 7.62, N 6.27.

Gef. » » 86.35, » 7.33, » 6.18.

Der Körper bildet kleine Blättchen (beim Verdunstenlassen der Ligroïnlösung krystallisirt er in Nadeln), die unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und Eisessig sind. Beim Erhitzen destillirt er unzersetzt. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist er nicht löslich. In conc. Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe, welche beim Zusatz einer Spur Salpetersäure in Grün umschlägt. Genau die gleiche Reaction giebt bekanntlich Carbazol — ein weiteres Argument für die Richtigkeit meiner Auffassung des neuen Körpers.

Nach der Analyse und dem Verhalten des Körpers muss ihm die Formel:



zugeschrieben werden.

Auffallend ist der niedere Schmelzpunkt und die leichte Löslichkeit des Körpers. Während der Schmelzpunkt des Carbazols bei 238° liegt, schmilzt dieses substituirte Carbazol zwischen $128-129^{\circ}$.

Das Pikrat des Imids scheidet sich beim Zusammenbringen warmer Lösungen des Körpers und überschüssiger Pikrinsäure in Xylol krystallinisch aus.

Die Analyse wurde durch Zersetzen des Salzes mit Ammoniaklösung und Wägen der Base und des Ammoniumpikrats ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N \cdot C_5H_3N_3O_7$.

Procente: Tetramethyldiphenylimid 49.33, Pikrinsäure 50.66.

Gef. » » » 48.83, » 50.40.

Das Pikrat bildet rothbraune, grünlich schimmernde Nadeln, welche schon beim Kochen mit Wasser und viel Alkohol in ihre Bestandtheile zerfallen. Bei 215° sintert es zusammen, zersetzt sich jedoch sofort unter Gasentwicklung.

Einwirkung von Chlorjod auf *ps*-Cumidin.

Im *ps*-Cuminidin sind, ähnlich wie beim *as-m*-Xylidin eine *o*-Stellung und die *p*-Stellung zur Amidogruppe besetzt. Man hätte erwarten können, dass hier bei Einwirkung von Chlorjod ebenfalls eine Condensation stattfindet, was jedoch nicht der Fall war. Es wurde in allen Fällen nur ein Monojod-*ps*-cuminidin gebildet. Die Ausbeute an diesem war sehr gering, während die Harzbildung, hauptsächlich bei der Einwirkung von 2 Molekülen Chlorjod auf 1 Mol. der Base, eine sehr grosse war.

Das *o*-Jod-*ps*-Cuminidin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{J} : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$) bildete seidenglänzende lange Nadeln vom Schmp. 93°, in ihrem Verhalten dem Jodxylidin vollständig gleich.

Die Einwirkung von Chlorjod auf Anilin und Toluidin ergab ebenfalls kein Condensationsproduct.

Weitere Versuche müssen zeigen, in welchen Fällen diese neue Methode zur Darstellung von substituirten Diphenylen verwendet werden kann.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

549. Victor Meyer und Wilhelm Raum: Ueber die andauernde Einwirkung schwacher Erhitzung auf Knallgas.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Knallgas wird, wie Jedermann weiss, in der Hitze zu Wasser, während es in der Kälte unverändert bleibt. Während aber über den Zustand desselben in hoher Temperatur kein Zweifel besteht, herrschen über das Verhalten desselben bei gewöhnlicher Temperatur zweierlei Meinungen: das Gros der Chemiker ist der Ansicht, dass keine Reaction in demselben stattfindet; die Mehrzahl der Vertreter der physikalischen Chemie aber ist überzeugt, dass eine Wasserbildung wohl eintritt, dass aber die Geschwindigkeit der Reaction eine so geringe ist, dass sie unmerklich bleibt. In der That sprechen für diese Annahme Gründe, unter welchen ich namentlich denjenigen erwähnen will, dass die Reaction bekanntlich durch Katalyse, bei Zusatz von Platinmoor, sofort wahrnehmbar wird und eine beträchtliche Geschwindigkeit erlangt. Es ist aber wahrscheinlich, dass