

zu Boden sinkendes, farbloses Oel, welches, nach Beendigung der Destillation, dem Destillat durch Aetherextraction entzogen wird. Der Auszug wird mit Kaliumhydroxyd getrocknet, das Lösungsmittel verdampft, und das zurückbleibende Oel bei gewöhnlichem Druck destillirt. Fast alles geht bei einer Temperatur von etwa 280° als kaum gefärbte Flüssigkeit über, die einen scharfen, durchdringenden, nachher nicht unangenehm aromatischen Geruch besitzt, der an denjenigen, des Diphenylamins erinnert. Ausbeute 0.3 g.

0.1018 g Sbst.: 0.3172 g CO_2 , 0.0610 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 85.2, H 6.5.

Gef. » 84.98, » 6.65.

Das Pikrat des durch seine Reinigung als Base charakterisirten 2-Methyl-4-phenyl-pyridins bildet dunkelgelbe Nadeln, die bei 203° schmelzen.

421. Otto Schmidt: Physikalisch-chemische Untersuchungen bei organischen Säureamiden (Constitution der Nitrosoalkylurethane, der Säureamide, des Anthranils, Siedepunktsgesetzmässigkeiten bei Säureamiden, Analogie der Formylamine und Nitrosamine).

{Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.}

(Eingegangen am 23. Juni 1903.)

I. Einleitung.

Die Arbeiten, welche Anschütz und Schmidt z. Th. in Gemeinschaft mit Greiffenberg über Anthranil und Acylanthranile ausgeführt haben¹⁾, hatten mich mit einigen Acylaminen bekannt gemacht und veranlassten mich zur Darstellung und Untersuchung einer grösseren Anzahl derselben. Die vorliegende Arbeit giebt das Resultat der physikalischen und chemischen Untersuchung von 38 Vertretern dieser Körperklasse im Auszuge wieder. Untersucht wurden Formylamine, Urethane, Nitrosamine.

Bei der Untersuchung beschäftigte mich die Lösung zweier Fragen. Zunächst die Frage nach der Constitution der freien Acylamine.

Hier hatten eine Anzahl von physikalischen Untersuchungen keine klare Beantwortung der Frage ergeben, ob und welchen Säureamiden die normale oder Pseudo-Formel zukomme. Auwers schloss anfangs aus dem abnormen, kryoskopischen Verhalten von organischen Säure-

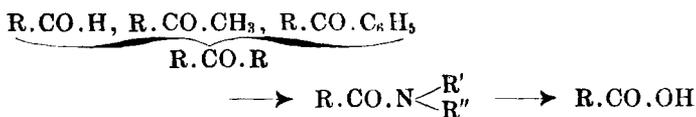
¹⁾ Diese Berichte 35, 3470, 3477, 3480 [1902].

amiden mit vertretbarem Wasserstoff, dass ihnen wahrscheinlich die Pseudoform zukomme¹⁾, bevorzugte aber später die normale Formulierung²⁾. Aus der spectrochemischen Untersuchung des Formamides folgerte Brühl, dass dasselbe wahrscheinlich ein Gemisch beider Formen sei³⁾. Claisen entschied sich dagegen auf Grund des Vergleiches der bei den Carbonsäureamiden und ihren Sauerstoffäthern obwaltenden Siedepunktverhältnisse mit denen bei Oxymethylenverbindungen und ihren Sauerstoffäthern vorliegenden für die normale Formulierung⁴⁾, für welche die H. Hantzsch und Dollfus auf Grund ihrer Untersuchungen über das Verhalten der Carbonsäureamide gegen Ammoniak entschieden eintreten⁵⁾.

Die Resultate meiner physikalischen und chemischen Untersuchungen stimmen mit dieser letzteren Auffassung überein.

Die zweite Frage, die ich mir stellte, war die nach der Reaktionsfähigkeit des Acylrestes in den Acylaminen.

Bekanntlich hängt die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in dem Reste RCO ab von der Art der Gruppe, welche noch mit demselben verknüpft ist. In der folgenden Reihe:



nimmt die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe im Acyle vom Acylwasserstoff, Acylmethan oder Acylbenzol zum Acylhydroxyd ab; im Acylhydroxyd ist die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe fast gleich Null: der Aldehyd- oder Keton Charakter derselben tritt nicht in die Erscheinung.

Es ist jedoch nicht lediglich der Umstand, dass es Säuren oder Säurederivate sind, welcher die Reaktionslosigkeit der Carbonylgruppe im Acyle bedingt; denn wir wissen aus zahlreichen Arbeiten und Patenten über Phtalsäureanhydrid⁶⁾, dass einer der beiden Carbonylgruppen in diesem Acyloxyd ein aldehydartiger Charakter zukommt.

Um nun den Grund dieser Reaktionslosigkeit der Carbonylgruppe unter bestimmten Bedingungen kennen zu lernen, unternahm ich die Untersuchungen bei den Acylaminen. Auch hier kennen wir einige

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 711; 15, 43, 49.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 529; diese Berichte 34, 3558 [1901].

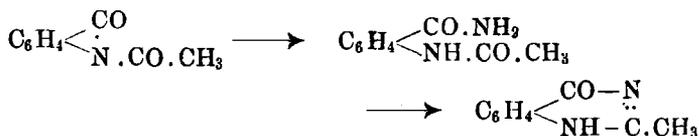
³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 587.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 287, 360.

⁵⁾ Diese Berichte 35, 226, 249 [1902]; vgl. f. Hantzsch und Voegelen, diese Berichte 34, 3142 [1901].

⁶⁾ Z. B. Gabriel, diese Berichte 36, 570 [1903].

Reactionen, in denen die Carbonylgruppe sich als reactionsfähig erweist. So wissen wir, dass sich Säureamide mit primären Basen zu Amidinen vereinigen; besonders reactionsfähig erwiesen sich in dieser Beziehung die von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg untersuchten Acylantbranile, bei denen die Amidinbildung mit der grössten Leichtigkeit eintritt¹⁾:

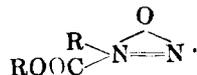


Meine Bemühungen, andere Acylamine von gleicher Reactionsfähigkeit zu finden, waren bislang wenig erfolgreich. Gewöhnliche Monoacylamine erwiesen sich als wenig reactionsfähig; es gelang mir nicht, Phenylhydrazin mit Acetanilid zu condensiren, Formanilid lieferte, mit β -Naphthol condensirt, nur geringe Mengen eines über 200° schmelzenden Körpers. Bei Monoacylaminen scheint die Reactionsfähigkeit der Carbonylgruppe im Allgemeinen sehr gering zu sein. In Uebereinstimmung hiermit steht die Beständigkeit der Arylalkylcarbaminsäurechloride, von denen ich fand, dass sie auch bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Alkylphenylurethane leicht entstehen. So erhielt ich aus Methylphenylurethan das schon früher von Michler und Zimmermann aus Methylanilin und Phosgen erhaltene, sehr beständige Methylphenylcarbaminsäurechlorid²⁾.

Ich wandte mich nunmehr den Diacylaminen zu; neben den Acylanthranilen zeigen auch die Nitrosoacylamine eine grosse Reactionsfähigkeit; ich untersuchte daher eine Anzahl (5) Nitrosoalkylurethane.

II. Constitution der Nitrosoalkylurethane.

Die Constitution der Nitrosoalkylurethane ist fraglich; Brühl hält dieselben nicht für Diacylamine, sondern ertheilt ihnen eine diazoartige Formulirung, entsprechend dem Symbol:



Er wurde zu dieser Formulirung dadurch geführt, dass sich aus seinen Untersuchungen beim Nitrosoäthylurethan ein abnorm hoher Refractivewerth der Nitrosogruppe ergab³⁾.

Diese Formulirung hat Brühl⁴⁾ auch Hantzsch⁵⁾ gegenüber, der sie verwirft, aufrecht erhalten.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 3477, 3480 [1902]. ²⁾ Diese Berichte **12**, 1165 [1879].

³⁾ Diese Berichte **35**, 1148 [1902]; Zeitschr. für physikal. Chem. **25**, 602.

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 122 [1900]. ⁵⁾ Diese Berichte **32**, 3148 [1899].

Mir war die Brühl'sche Formulirung aus chemischen Gründen wenig wahrscheinlich; die wichtigste Reaction, welche Nitroso-methylurethane zeigen, die Diazomethanbildung, zeigen auch andere Nitrosamine, an deren Nitrosamincharakter nicht gezweifelt werden kann. So fand Nölting, dass *p*-Nitronitrosomethylanilin mit alkoholischem Kali Diazomethan liefert¹⁾.

Meine refractometrischen Untersuchungen zeigen, dass die Nitrosoalkylurethane entsprechend der Hantzsch'schen Auffassung constituirt sind. Als Refractionswerth der Nitrosogruppe im Nitroso-methylcarbaminsäure-Methyl- und -Aethyl-Ester und im Nitrosoäthylcarbaminsäure-Aethylester fand ich: $r_D \text{ NO} = 5.828, 5.868, 5.790$, im Mittel 5.829, ein Werth, der mit dem von Brühl für die Nitrosogruppe in den Alkylnitriten gefundenen, $r_D \text{ NO} = 5.91$, völlig übereinstimmt²⁾ und sich nicht stark von dem Refractionswerthe der Nitrosogruppe in Nitrosaminen, $r_D \text{ NO} = 5.320$ (siehe weiter unten), unterscheidet. Die Beobachtung Brühl's, dass der Nitrosogruppe in den Nitrosoalkylurethanen ein abnorm hoher Refractionswerth ($r_D \text{ NO} = 7.07$) zukomme³⁾, kann ich nicht bestätigen. Es liegt somit auch physikalisch kein Grund vor, den Nitrosoalkylurethanen eine andere als die übliche Formulirung zuzuschreiben. Die Nitrosoalkylurethane sind wahre Nitrosamine.

Dass Brühl einen viel zu hohen Refractionswerth für die Nitrosogruppe in Nitrosoäthylurethan fand, kann nur dadurch erklärt werden, dass die verwandte Substanz nicht rein war. In der That weicht seine Angabe über die Dichte des Körpers von der des Entdeckers, v. Pechmann, ab⁴⁾.

III. Zur Constitution der Säureamide.

Zur Lösung der Frage nach der Constitution der freien Säureamide bestimmte ich von 25 Formylaminen und Urethanen die refractometrische Constante r_D des Acyls in der Weise, dass ich von dem Werthe der gefundenen Molekularrefraction des betreffenden Acylamines den um den refractometrischen Werth des Wasserstoffatoms verminderten Werth des zugehörigen Amines subtrahirte, z. B.:

$$M_D C_4 H_9 \cdot NH \cdot COO C_2 H_5 - [M_D C_4 H_9 \cdot NH_2 - r_D H] = r_D COO C_2 H_5.$$

Diese Rechnungsweise erwies sich als vortheilhafter, als die meist übliche Berechnung auf das Stickstoffatom selber, weil sie sich mög-

¹⁾ Lt. gültig. Privatmitth., vgl. O. Schmidt (Köln), Diss. Bonn 1898, 94.

²⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 25, 594. ³⁾ l. c. 25, 604.

⁴⁾ Brühl, $d_{\frac{20}{4}}^{20} = 1.0354$, Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 390; v.

Pechmann, $d_{\frac{15}{15}}^{15} = 1.0735$, diese Berichte 31, 2643 [1898]; ich fand $d_{\frac{19.3}{4}}^{19.3} = 1.0854$.

lichst eng an die Beobachtung anschliesst und weil sie aus den Refractionswerthen der betreffenden Acylgruppe alle diejenigen Aenderungen der Refraction eliminirt, welche durch die besondere Constitution des Aminrestes bedingt sind. So kommt zum Beispiel in dem unten angegebenen Refractionswerthe der Formylgruppe im Formylantranilsäuremethylester nicht zum Ausdrucke, dass die Molekularrefraction des Formylantranilsäuremethylesters ebenso wie die des Antranilsäure-Methyl- und Aethyl-Esters eine abnorm hohe ist; die Anomalie, die offenbar ihren Grund in der Constitution des Aminrestes hat, kommt bei der Berechnung des Werthes der Formylgruppe in Wegfall.

Wie aus nebenstehender Tabelle ersichtlich, ist die auf diese Weise berechnete Constante der Formyl- und Carboxyäthyl-Gruppe für primäre, secundäre und tertiäre aliphatische Acylamine annähernd innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Refractometrische Constante der CHO- und COOC₂H₅-Gruppe in Acylaminen.

Ausgangskörper	n_D^{20} CHO d. zug. Formylverb.	n_D^{20} COOC ₂ H ₅ des zug. Urethans	n_D^{20} COOC ₂ H ₅ berechnet	aus
Ammoniak . .	6.012 ¹⁾	16.479	16.448	NH ₂ COOCH ₃
	—	—	16.515	i. NH ₂ COOC ₄ H ₉
	—	—	16.537	i. NH ₂ COOC ₆ H ₁₁
Methylamin . .	—	16.691	16.334	NHCH ₃ COOCH ₃
Aethylamin . .	—	16.730	—	—
n. Butylamin . .	—	16.556 ¹⁾	16.479 ¹⁾	n. NH C ₄ H ₉ CO ₂ CH ₃
s. Butylamin . .	—	16.541 ¹⁾	16.384 ¹⁾	s. NH C ₄ H ₉ CO ₂ CH ₃
i. Butylamin . .	6.333	16.591 ¹⁾	16.564 ¹⁾	i. NH C ₄ H ₉ CO ₂ CH ₃
	—	16.736	—	—
i. Amylamin . .	6.224	16.673	—	—
n. Hexylamin . .	—	16.674 ¹⁾	—	—
Anilin	6.202, 6.219, 6.266	17.117	—	—
Antranilsäure- methylester . .	5.917	—	—	—
Dimethylamin . .	5.903 ¹⁾	—	—	—
Diäthylamin . .	—	16.396	—	—
Dipropylamin . .	5.866	—	—	—
Diisobutylamin . .	5.794	—	—	—
Diisoamylamin . .	5.814	16.548	—	—
Methylanilin . .	5.418, 5.216	15.766	—	—
Aethylanilin . .	5.202	15.646	—	—

¹⁾ Berechnet aus den von Brühl, Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 220 22, 3^c8, angegebenen Werthen.

Es wurden demnach als Mittelwerthe für die CHO- und COOC₂H₅-Gruppe gefunden in der aliphatischen Reihe:

in primären Acylaminen	r_D CHO = 6.042,	r_D COOC ₂ H ₅ = 16.495,
» secundären	» r_D CHO = 6.278,	r_D COOC ₂ H ₅ = 16.560,
» tertiären	» r_D CHO = 5.844,	r_D COOC ₂ H ₅ = 16.472,
während sich berechnet	r_D CHO = 5.839,	r_D COOC ₂ H ₅ = 16.728.

Aus der Uebereinstimmung der Refractive werthe der Acylgruppe in primären, secundären und tertiären, aliphatischen Formylaminen und Urethanen darf man schliessen, dass allen die nämliche Constitution zukommt. Da nun die tertiären nur normal constituirt sein können, so erscheint die normale Formulirung auch für die primären und secundären aliphatischen Acylamine als die gegebene.

Bei aromatischen Acylaminen wurden folgende Mittelwerthe gefunden:

In secundären Acylaminen	r_D CHO = 6.151,	r_D COOC ₂ H ₅ = 17.117.
» tertiären	» r_D CHO = 5.279,	r_D COOC ₂ H ₅ = 15.706.
Berechnet	r_D CHO = 5.839,	r_D COOC ₂ H ₅ = 16.728.

Bei secundären, aromatischen Acylaminen fand sich also der refractometrische Werth der Acylgruppe als beträchtlich höher als bei den tertiären, und zwar stimmt er bei den secundären innerhalb der Fehlergrenzen mit dem berechneten überein, bei den tertiären ist er dagegen erheblich zu klein.

Da nun die Anomalie bei den tertiären Acylaminen, die normal constituirt sein müssen, erheblich grösser ist als bei den secundären, deren Constitution strittig ist, so lässt sich aus dem refractometrischen Verhalten der aromatischen Acylamine allein kein Rückschluss auf die Constitution der secundären, aromatischen Acylamine ziehen.

Ich untersuchte deshalb die Refraction zweier aromatischer Imidoäther, nämlich von Isoformanilido-Methyl- und -Aethyl-Ester. In beiden Körpern liegen Derivate der Pseudoform vor. Berechnet man nun in analoger Weise wie oben den Refractive werth der CHO-Gruppe nach folgendem Schema:

$$r_D \text{ CHO} = \mathfrak{M}_D \text{ C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CHO})\text{CH}_3 - [\mathfrak{M}_D \text{ C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + r_D \text{ CH}],$$

so findet man r_D CHO = 6.711, 6.885, während im Formanilid als Mittelwerth r_D CHO = 6.229 gefunden wurde. Die ziemlich grosse Differenz zwischen beiden Werthen spricht dafür, dass dem Formanilid nicht dieselbe Constitution zukommt wie seinem Sauerstoffäther, dass es also die normale Form besitzt.

Das Resultat der chemischen Untersuchung steht mit dieser Folgerung in Einklang. Ich erhielt durch Einwirkung von Phenyliso-

cyanat auf Formanilid in nahezu quantitativer Ausbeute Formyldi-phenylharnstoff, entsprechend der Gleichung:



Analog den Säureamiden der aliphatischen Reihe¹⁾, für die auch nach ihrem optischen Verhalten die normale Form die gegebene ist, bildet auch das Formanilid mit Salzsäure ein Salz; ich constatirte, wie Ewan²⁾, dessen Arbeit mir erst nachträglich bekannt wurde, dass das Formanilid in wässriger Lösung fast nicht dissociirt ist, dass sein Natriumsalz nahezu völlig hydrolytisch gespalten ist.

Aus all diesen Gründen ergibt sich auch für die aromatischen Acylamine, die ich untersucht habe, die normale Form als die wahrscheinlichste.

IV. Zur Constitution des Anthranils.

Ohne dass es meine Absicht war, mich direct mit der Frage nach der Constitution des Anthranils zu beschäftigen, bieten doch die oben mitgetheilten Daten ein ziemliches Material, das man für die Beurtheilung dieser Frage verwerthen kann.

Nach der Auffassung von Anschütz und Schmidt³⁾ stellt das Anthranil ein cyclisches Säureamid dar. Da nach allen unseren spectrochemischen Erfahrungen der Ringschluss die refractometrischen Constanten eines Gebildes nicht ändert⁴⁾, so muss sich die Molekularrefraction des Anthranils, wenn es ein Säureamid ist, aus den Molekularrefractionen nahestehender Säureamide ableiten lassen. Das ist denn auch in der That der Fall.

1. Das Formanilid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{NH} \cdot \text{CHO} \end{array} \right.$, unterscheidet sich von dem nach der Auffassung von Anschütz und Schmidt constituirten Anthranil, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \right.$, nur durch den Mehrgehalt zweier Wasserstoffatome und den (bedeutungslosen) Mangel des Ringschlusses. Beide Molekularrefractionen dürfen sich nur um den Refractionswerth zweier Wasserstoffatome unterscheiden, wenn das Anthranil die Säureamidformel hat. Nun wurde gefunden:

Formanilid $M_D = 35.728, 35.775, 35.711, \text{Mittel } 35.738$

Anthranil⁵⁾ $M_D = 33.672, 33.769, \quad \quad \quad \gg \quad 33.721$

Differenz 2.017.

¹⁾ Werner, diese Berichte 36, 147 [1903].

²⁾ Chem. News 73, 81.

³⁾ Diese Berichte 35, 3470 [1902].

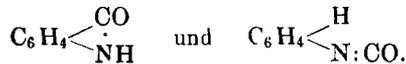
⁴⁾ Vergl. Graham Otto, Lehrbuch. I. Band, 3. Abth., S. 604.

⁵⁾ Diese Berichte 35, 3472 [1902].

Der refractometrische Werth zweier Wasserstoffatome beträgt $r_D = 2.102$ in völliger Uebereinstimmung mit dieser Differenz.

2. Der refractometrische Werth der CHO-Gruppe in secundären Acylaminen, berechnet aus den zugehörigen primären, ergab sich zu 6.151; demnach $r_D \text{ CO} = 5.100$. Berechnet man auf dieser Basis und unter Zugrundelegung des Werthes für Stickstoff in primären Arylaminen die Molekularrefraction des Anthranils, so ergibt sich $M_D = 33.710$, während 33.721 gefunden wurde.

3. Isomer mit Anthranil ist Phenylisocyanat,



Letzteres unterscheidet sich von Ersterem durch den (bedeutungslosen) Mangel des Ringschlusses, durch die Doppelbindung zwischen N und CO und die dadurch bedingte Verschiebung eines Wasserstoffatoms. Berechnen wir nun für das Phenylisocyanat den Werth der Molekularrefraction unter Zugrundelegung des Werthes für Stickstoff in primären Arylaminen und des oben gefundenen Werthes für CO, ohne den Werth der Doppelbindung zwischen N und CO, den wir noch nicht berechnen können, in Rechnung zu setzen, so finden wir $M_D = 33.710$, während Brühl 33.91¹⁾ und ich 33.99 für Phenylisocyanat fanden. Die Differenz von 0.240 Einheiten ist auf Rechnung des Ueberganges von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO}$ in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{:CO}$ zu setzen. Um nahezu die gleiche Differenz, nämlich 0.234 Einheiten, unterscheiden sich auch die Molekularrefractionen von Phenylisocyanat und Anthranil.

Wegen der schwachgelben Färbung des Anthranils konnte ich die Bestimmung von n_γ nicht ausführen. Es wurden dagegen n_{Na} , n_{Li} , n_{Ti} , n_α und n_β bestimmt. Berechnet man nach der Cauchy'schen Dispersionsformel n_γ aus n_α und n_β , so ergibt sich für $M_\gamma - M_\alpha = 2.087$, aus n_{Na} und n_{Li} ergibt sich $M_\gamma - M_\alpha = 1.979$, aus n_{Na} und n_{Ti} $M_\gamma - M_\alpha = 1.962$, im Mittel 2,009, eine Zahl, die mit der für ein Anthranil der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ berechneten Dispersion 2.044 innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt²⁾.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass die Uebereinstimmung sämtlicher Resultate mit der Theorie eine sehr gute ist. Aus physikalischen und chemischen Gründen hat demnach die von Anschütz und Schmidt vertretene Ansicht über die Constitution des Anthranils volle Berechtigung.

In einem der letzten Hefte dieser Berichte zieht Bamberger aus den Resultaten seiner Arbeiten den Schluss, dass dem Anthranil die

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 16, 220.

²⁾ Vergl. Brühl's Ausführungen in diesen Berichten 36, 824 [1903].

Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ \cdot \\ N \end{array} \right\rangle O$ zukomme¹⁾. Die eingehenden und schönen Arbeiten bringen in der That eine Fülle von Material zu Gunsten dieser Formulirung. Da jedoch das Anthranil eine Verbindung ist, die ein labiles Wasserstoffatom enthält, so erscheinen die Ergebnisse der chemischen Untersuchung als nicht so schwerwiegend, wie die Resultate der physikalischen, und diese sprechen zu Gunsten der Lactamformel des Anthranils²⁾.

V. Siedepunktsgelmässigkeiten bei Säureamiden.

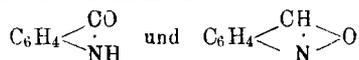
Die Siedepunktverhältnisse bei den Acylaminen sind andere als bei den Aminen. Es ist bekannt, dass der Ersatz eines am Stickstoff stehenden Wasserstoffatoms durch Methyl eine Siedepunktserhöhung von ca. 12° hervorruft, der Ersatz des Imidwasserstoffatoms einer secundären Base durch Methyl den Siedepunkt dagegen kaum ändert³⁾. Diese Erscheinung ist ganz analog derjenigen, die sich bei der Substitution von primärem, secundärem, tertiärem Wasserstoff zeigt, der am Kohlenstoff haftet³⁾.

Anders wie die Amine verhalten sich die Acylamine; ersetzt man in einem primären Acylamine ein Wasserstoffatom der Amido-Gruppe durch Methyl, so fällt der Siedepunkt um etwa 15°, ersetzt man aber bei einem secundären Acylamine das Imidwasserstoffatom durch Methyl, so beträgt der Abfall im Mittel ca. 30°.

Die nachstehende Tabelle giebt hierüber Auskunft:

¹⁾ Diese Berichte 36, 825 [1903].

²⁾ Von besonderer Bedeutung erscheint der von Bamberger (loc. cit.) geführte Nachweis, dass das Methylanthranil, dem nur eine der Bambergerschen Anthranilformel analoge Constitution zukommen kann, sich als Homologes des Anthranils verhält. Indess erscheint auch diese Thatsache nicht als ein zwingender Beweis für die Constitution des Anthranils selber; denn wir müssen offenbar die beiden Anthranilformeln



als chemisch gleichwerthig betrachten. Die Acydlirungs- und Verseifungs-Reactionen sind augenscheinlich besser bei Annahme der Formel I, die von Bamberger gefundenen Reactionen besser bei Annahme von II verständlich. Sind aber beide Formeln chemisch gleichberechtigt und drücken sie ein ähnliches Verhältniss aus wie Keto- und Enol-Form, so ist ein Rückschluss aus der Constitution eines Homologen auf die des Grundkörpers nicht mehr möglich. Denn während z. B. dem Acetylmalonsäureester die Enolformel zukommt, sind seine Homologen Ketoverbindungen, vergl. Brühl, Studien über Tautomerie, Journ. für prakt. Chem. 50, 181 [1894].

³⁾ Graham-Otto, Lehrb. d. Chemie, I. Band, 1. Abth., S. 555.

Primäre und secundäre Acylamine				Secundäre und tertiäre Acylamine					
Primäres	Kp.	Secundäres	Kp.	Differenz	Secundäres	Kp.	Tertiäres	Kp.	Differenz
H. CO. NH ₂	192—195 ⁰	H. CO. NH. CH ₃	180—185 ⁰	10—12 ⁰	H. CO. NH. CH ₃	180—185 ⁰	H. CO. N(CH ₃) ₂	155 ⁰	30 ⁰
CH ₃ . CO. NH ₂	222 ⁰	CH ₃ . CO. NH. CH ₃	206 ⁰	16 ⁰	CH ₃ . CO. NH. CH ₃	206 ⁰	CH ₃ . CO. N(CH ₃) ₂	165.5 ⁰	39.5 ⁰
(CH ₃) ₂ C. CO. NH ₂	212 ⁰	(CH ₃) ₂ C. CO. NH CH ₃	203—204 ⁰	8—9 ⁰	(CH ₃ CO) ₂ NH	222—223 ⁰	(CH ₃ CO) N. CH ₃	192 ⁰	30.0 ⁰
COO CH ₃ . NH ₂	177 ⁰	COO CH ₃ . NH CH ₃	158 ⁰	19 ⁰	C ₆ H ₅ . NH. CHO	284 ⁰	C ₆ H ₅ . N(CH ₃) CHO	253 ⁰	31 ⁰
COO C ₂ H ₅ . NH ₂	184 ⁰	COO C ₂ H ₅ . NH CH ₃	170 ⁰	14 ⁰	C ₆ H ₅ . NH. CO. CH ₃	304 ⁰	C ₆ H ₅ . N(CH ₃) CO. CH ₃	253 ⁰	51 ⁰
					COO CH ₃ . NH. CH ₃	158 ⁰	COO CH ₃ . N(CH ₃) ₂	131 ⁰	27 ⁰
					(CH ₃) ₂ C. CO. NH. CH ₃	203—204 ⁰	(CH ₃) ₂ C. CO. N(CH ₃) ₂	185— 186 ⁰	18 ⁰
					COO C ₂ H ₅ . NH. C ₆ H ₅	162.4 ⁰	COO C ₂ H ₅ . N(CH ₂) C ₆ H ₅	129.43 ⁰	33 ⁰

Aus den angeführten Beispielen ist ersichtlich, dass sich das Imidwasserstoffatom der secundären Acylamine in Bezug auf die Siedepunktverhältnisse ähnlich verhält wie das typische Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe, dessen Ersatz durch Methyl gleichfalls einen starken Abfall des Siedepunktes, nämlich um ca. 50° zur Folge hat.

Das Fallen des Siedepunktes beim Ersatz des Hydroxylwasserstoffatoms einer Verbindung durch Methyl ist ein Specialfall der von Beketow und Berthelot gefundenen Gesetzmässigkeit, dass, wenn zwei Verbindungen sich unter Wasserabspaltung vereinigen, der Siedepunkt der entstandenen Verbindungen gleich der Summe der Siedepunkte der Componenten, vermindert um ca. 120° , ist. Dieses Gesetz gestattet mit ziemlicher Annäherung die Siedepunkte der Säureester, weniger gut der Aether zu berechnen. Auf Acylamine hat es keine Anwendung gefunden und findet auch keine. Denn wollte man nach demselben z. B. den Siedepunkt des Isopropylformamides berechnen, so würde sich ergeben: Isopropylamin Kp.₇₆₀ 32° , Ameisensäure Kp.₇₆₀ 100° , Summe 132° . Demnach wäre der berechnete Siedepunkt des Isopropylformamides 12° , während er 220° ist.

Indess erinnern doch die bei der Alkylierung secundärer Acylamine auftretenden Siedepunktverhältnisse an die von Beketow und Berthelot aufgefundenen Gesetzmässigkeiten¹⁾, und man kann die Regel aufstellen, dass der Siedepunkt eines tertiären, aliphatischen Acylamines, das aus einem secundären durch Ersatz des Imidwasserstoffatoms durch ein niedriges Alkyl entstanden ist, gleich der Summe der Siedepunkte von secundärem Acylamin und dem entsprechenden Alkohol, vermindert um ca. 100° , ist. Die Grösse der Annäherung geht aus der folgenden Tabelle (S. 2470) hervor:

Wie im Falle der Anwendung des Gesetzes von Beketow und Berthelot²⁾ auf die Aether, sind auch hier bei hochmolekularen, namentlich aromatischen Verbindungen die Uebereinstimmungen zwischen Theorie und Wirklichkeit geringer. Ich begnüge mich deshalb mit dem Hinweis auf die bei der Methyl-Gruppe und den aliphatischen Acylaminen gefundenen Regelmässigkeiten und möchte nur nochmals das ähnliche Verhalten des Imidwasserstoffes in secundären Acylaminen und des Hydroxylwasserstoffatoms in Bezug auf die Siedepunktverhältnisse betonen.

Acylamine sind auch in anderen Beziehungen den Alkoholen analog. Schon Auwers hat darauf aufmerksam gemacht, dass primäre und secundäre Acylamine wie die Hydroxylverbindungen ein abnormes kryoskopisches Verhalten zeigen²⁾.

¹⁾ Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, I. Band 3. Abt. S. 556 und 557.

²⁾ Zeitschr. für physical. Chem. 12, 711; 15, 43, 49; 23, 449; 30, 529.

Secundäres Säureamid	Kp. 760 ca.	zu- gehöriger Alkohol	Kp. 760 ca.	Summe	Tertiäres Säureamid	Kp. 760 ca.	Differenz
COOCH ₃ .NH.CH ₃	158 ⁰ (766 mm)	CH ₃ .OH	66 ⁰	224 ⁰	COOCH ₃ .N(CH ₃) ₂	131 ⁰	93 ⁰
COOCH ₃ .NH.C ₂ H ₅	165 ⁰ (770 mm)	C ₂ H ₅ .OH	78.5 ⁰	243.5 ⁰	COOCH ₃ .N(C ₂ H ₅) ₂	147 ⁰	96 ⁰
COOC ₂ H ₅ .NH.C ₂ H ₅	174 — 175 ⁰	C ₂ H ₅ .OH	78.5 ⁰	253 ⁰	COOC ₂ H ₅ .N(C ₂ H ₅) ₂	147 ⁰	106 ⁰
H.CO.NH.CH ₃	180 — 185 ⁰	CH ₃ .OH	66 ⁰	248.5 ⁰	H.CO.N(CH ₃) ₂	155 ⁰	93.5 ⁰
CH ₃ .CO.NH.CH ₃	206 ⁰	CH ₃ .OH	66 ⁰	272 ⁰	CH ₃ .CO.N(CH ₃) ₂	165.5 ⁰	96.5 ⁰
CH ₃ .CO.NH.C ₂ H ₅	205 ⁰	C ₂ H ₅ .OH	78.5 ⁰	283.5 ⁰	CH ₃ .CO.N(C ₂ H ₅) ₂	185 — 186 ⁰	98 ⁰
(CH ₃) ₃ C.CO.NH.CH ₃	203 — 204 ⁰	CH ₃ .OH	66 ⁰	269.5 ⁰	(CH ₃) ₃ C.CO.N(CH ₃) ₂	185 — 186 ⁰	84 ⁰
(CH ₃ CO) ₂ NH	222.5 — 223.5 ⁰	CH ₃ .OH	66 ⁰	289 ⁰	(CH ₃ CO) ₂ N.CH ₃	192 ¹	97 ⁰
(CH ₃ CO) ₂ NH	222.5 — 223.5 ⁰	C ₂ H ₅ .OH	78.5 ⁰	301.5 ⁰	(CH ₃ CO) ₂ N.C ₂ H ₅	192 ⁰	109.5 ⁰
CH ₃ .CO.NH.C ₃ H ₇	222 — 225 ⁰	C ₃ H ₇ .OH	97.4 ⁰	320.9 ⁰	CH ₃ CO.N(C ₃ H ₇) ₂	209 — 210 ⁰	111.4 ⁰

Aus den von Auwers und mir gefundenen Gesetzmässigkeiten muss man folgern, dass das am Stickstoff stehende Wasserstoffatom eines secundären und demgemäss auch eines primären Acylamins einen ähnlichen Charakter hat, wie das typische Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe.

Es erscheint deshalb möglich, dass unter Umständen in den Salzen der Säureamide das Metallatom am Stickstoff steht. So wird man für das in Benzollösung entstandene Natriumacetanilid die Formel C₆H₅.N(Na).CO.CH₃ beibehalten, während dem in wässrigem Alkohol sich bildenden Natriumformanilid, das noch ein Mol. Wasser mehr enthält, die Formulierung C₆H₅.NH.CH $\left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{ONa} \end{array} \right.$ zukommen dürfte; aus diesem Salze würde dann das Silbersalz entstehen, indem Wasserabspaltung eintritt unter Bildung von C₆H₅.N:CH.O.Ag.

VI. Analogie von Formylaminen und Nitrosaminen.

Die ausgeführten Untersuchungen hatten mich mit einer Reihe von Formylaminen bekannt gemacht. Ich fand bald, dass tertiäre Formylamine in ihrem physikalischen Verhalten sehr den entsprechenden Nitrosaminen glichen, die mir durch langjährige Arbeiten mit und unter Bamberger wohl bekannt waren. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung ergab, dass die Aehnlichkeit zwischen beiden Körperklassen eine überraschend grosse ist. Betrachten wir zunächst tertiäre Formylamine und Nitrosamine.

Sie weisen zunächst, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, nahezu denselben Siedepunkt auf:

Amin. Zugehörig- keit	Formylverbindungen	Kp.	P.	Zugehörige Nitroso- verbindungen	Kp.	P.
Dimethyl- amin . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CHO}$	153 ^o	760	$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NO}$	153 ^o	760
Diäthyl- amin . . .	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CHO}$	177— 178 ^o	760	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NO}$	176.9 ^o 95—	760
Dipropyl- amin . . .	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{CHO}$	96—97 ^o	14	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{NO}$	95.6 ^o	18
Diisobutyl- amin . . .	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{CHO}$	109— 110 ^o	15	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{NO}$	108 ^o	18
Diisoamyl- amin . . .	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N} \cdot \text{CHO}$	137— 138 ^o	15	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N} \cdot \text{NO}$	132.4— 132.8 ^o	15
Methylanil- in	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$	124.9— 125.2 ^o	12.5	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$	120.9— 121.5 ^o	13
Aethylanil- in	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHO}$	123— 123.4 ^o	11	$(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NO}$	119.5— 120 ^o	11

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Siedepunkte der entsprechenden Formyl- und Nitroso-Verbindungen sehr nahe zusammen liegen, dass die Formylamine meist um einige Grade höher sieden.

Dieselben Verhältnisse zeigen auch die refractometrischen Constanten der Formyl- und Nitroso-Gruppe in den aliphatischen Acylaminen; bei den aromatischen Acylaminen verschwinden die Unterschiede fast völlig; in Lösung bleiben sie bestehen.

Amin	Zugehörige Formyl- verbindungen $r_D\text{CHO}$	Zugehörige Nitroso- verbindungen $r_D\text{NO}$
Dimethylamin .	—	5.350 ¹⁾
Diäthylamin . .	—	5.280 ¹⁾
Dipropylamin .	5.866	5.269
Diisobutylamin .	5.794	5.280 ¹⁾
Diisoamylamin .	5.814	5.357, 5.307, 5.331
Methylanilin . .	5.418, 5.216	5.377
Aethylanilin . .	5.202	5.277
	Lösungen	Mittel 5.314
Diphenylamin .	n_D in Toluol 60.05, 60.24	desgl. 59.75.

Auch der Vergleich der Molekularvolumina ergibt, dass die Werthe der entsprechenden Verbindungen nahe bei einander liegen; doch zeigen auch hier wieder die Formylverbindungen die höheren

¹⁾ Diese Zahlen sind den Brühl'schen Arbeiten entnommen. Zeitschr. für physical. Chem. 16, 193, 226.

Werthe, wie dies die folgende Tabelle zeigt. Die Differenz zwischen zwei entsprechenden Molekularvolumina beträgt im Mittel: 3.16.

Ausgangskörper	Molekular- verbindung der zugehörigen Formylverbindung	t	Molekular- verbindung der zugehörigen Nitrosoverbindung	t	Diffe- renz
Dipropylamin . .	144.94	16.8	141.58	16.8	3.36
Diisobutylamin . .	179.45	16.6	176.32	16.6	3.13
Diisoamylamin . .	212.71	16.0	209.67	16.0	3.04
Methylanilin . .	123.80	25.5	120.86	25.5	2.94
Aethylanilin . .	141.1	22.0	138.1	22.0	3.00

Die grosse Aehnlichkeit im physikalischen Verhalten der beiden Körperklassen machte es wahrscheinlich, dass auch die krystallographischen Beziehungen zweier entsprechenden Vertreter ähnlich sind. Das ist denn auch in manchen Beziehungen der Fall. Hr. Dr. Bodewig hatte die Liebenswürdigkeit, die krystallographische Untersuchung des Formyl- und Nitroso-Diphenylamines auszuführen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke. Hr. Dr. Bodewig theilte hierüber Folgendes mit:

»1. Formyldiphenylamin.

Rhombisch, langprismatisch, tafelförmig nach dem Brachypinakoïd; Endflächen selten vorhanden. Formen: ∞P , ∞P_{∞} , P_{∞} .

$$110 \quad 010 \quad 011$$

Elemente (annähernd).

$$a : b : c = 0.6140 : 1 : 0.22552$$

$$* 110 : 010 = 58^{\circ} 27'$$

$$110 : \bar{1}10 = 116^{\circ} 54'$$

$$* 011 : 0\bar{1}1 = 28^{\circ} 40'$$

$$011 : 110 = ?$$

Auslöschung auf Pinakoïd grade, daher als rhombisch anzusehen.

2. Nitrosodiphenylamin.

Schwach monosymmetrisch, monoklin.

$$a : b : c = 1.6033 : 1 : 0.9686 \quad \sphericalangle \beta = 90^{\circ} 57'$$

$$\begin{array}{cccc} \text{Flächen} & \infty P & \infty P_{\infty} & P_{\infty} & P_{\infty} \\ & 110 & 100 & 011 & \bar{1}01 \end{array}$$

\sphericalangle der Flächennormalen:

$$* 011 : 0\bar{1}1 = 88^{\circ} 10'$$

$$* 100 : 011 = 89^{\circ} 19'$$

$$* 100 : \bar{1}10 = 58^{\circ} 00'$$

P_{∞} und ∞P_{∞} gross entwickelt, die übrigen Flächen klein. Die Prismenwinkel des Formyldiphenylamins sind an Axse b $116^{\circ} 54'$. Die Prismenwinkel des Nitrosodiphenylamins sind an Axse a 116° .

Aus den obigen Mittheilungen geht hervor, dass, »wenn man die Klinodomen des Nitrosodiphenylamins zu Prismen wählt, was dasselbe ist, die Prismenwinkel beider Krystalle fast übereinstimmen«.

Aus dem Gesagten ergibt sich also eine weitgehende Analogie in dem physikalischen Verhalten zwischen tertiären Formyl- und Nitroso Aminen.

Von grossem Interesse war die Untersuchung der secundären aromatischen Formylamine, da die correspondirenden Nitrosoamine zur Klasse der Diazoverbindungen gehören. Die refractometrische Untersuchung der freien Nitrosoamine konnte ich leider der Unbeständigkeit der Verbindungen halber nicht ausführen; eine Reinigung des Diazobenzomethyläthers ist mir auch nicht gelungen. Versuche, ihn bei ganz geringem Drucke zu destilliren, führten selbst bei Anwendung der Quecksilberpumpe jedes Mal zur Explosion.

Indess ist es vielleicht möglich, die Molekularrefraction des Nitrosoanilins rechnerisch zu bestimmen. Brühl hat den refractometrischen Werth der Nitro-Gruppe in einer Reihe von Nitroamiden bestimmt und zu 7.511 gefunden¹⁾. Vermindert man diesen um den refractometrischen Werth des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms, so würde man den Werth der Nitroso-Gruppe erhalten. Dass diese Operation bei den tertiären Nitrosoaminen richtige Resultate liefert, beweist die Erfahrung, denn der auf diese Weise berechnete Werth, $r_D \text{NO} = 5.224$, stimmt mit dem gefundenen, $r_D \text{NO} = 5.314$, innerhalb der Fehlergrenzen überein. Dass diese Operation auch für secundäre Nitrosoamine ausführbar ist, dafür spricht die von Brühl gefundene grosse Constanz des Werthes der Nitro-Gruppe in den Nitroamiden, die nach meinen Untersuchungen auch bei der Nitroso-Gruppe sich zeigt.

Dem Nitrosoanilin würde demnach die Molekularrefraction,

$$M_D \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH. NO}_2 - r_D \text{O} = 37.95 - 2.287 = 35.663$$

zukommen, während für Formanilid im Mittel 35.735 gefunden wurde.

Das Formanilid zeigt auch in chemischer Beziehung viele Aehnlichkeit mit dem Diazobenzol. Die aus den Alkalisalzen beider Verbindungen dargestellten Silbersalze sind gegen überschüssiges Alkali beständig. Wenn man also zu einer Lösung von Formanilid oder Isodiazobenzol in überschüssigem Alkali Silbernitrat zusetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der bald weiss wird. Das Silberoxyd verwandelt sich in das betreffende Silbersalz, bis der Gehalt der Lösung an Formanilid oder Isodiazobenzols erschöpft ist; dann tritt bleibende Braunfärbung ein. Eine charakteristische Reaction, die eine Titration des Isodiazobenzols ermöglicht. Normales Diazobenzol scheint sich ebenso zu verhalten.

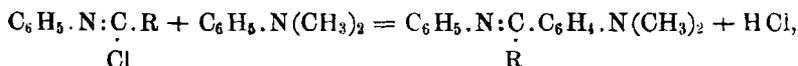
¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 590.

Die geringe Reactionsfähigkeit der wahren Nitrosoamine zeigt ja auch das Formanilid, während die von der Isoform sich ableitenden Sauerstoffester sehr reaktionsfähige Körper sind. Die Arbeiten von Comstock, Claisen, Wheeler u. A. haben dies ja genügend bei den Sauerstoffestern des Formanilides gezeigt.

Ich stellte das Condensationsproduct von Phenylhydrazin und Isoformanilidmethylester dar, das unter lebhafter Wärmeentwicklung entsteht und in seiner Unbeständigkeit dem entsprechenden Diazohydrazide ähnelt, das Wohl dargestellt hat¹⁾.

Es würde zu weit gehen, hier die zahlreichen Analogien darzulegen, die zwischen dem chemischen Verhalten beider Körperklassen und ihrer Derivate bestehen. Schon Claisen hat ja auf die analoge Wirkung des Orthoameisensäureesters und der salpetrigen Säure auf Anilin, auf die Analogie von Amidinen und Diazoamidverbindungen aufmerksam gemacht²⁾.

Ich verkenne nicht, dass andererseits auch recht beträchtliche Unterschiede zwischen beiden Klassen von Verbindungen bestehen, namentlich in Bezug auf Beständigkeit und Färbung. Die Beständigkeit der Formylamine ist im allgemeinen grösser als die der Nitrosoamine, dagegen die Bindung der beiden Stickstoffatome fester als die zwischen N und CHO. Der chromophore Charakter der N:CH-Gruppe ist geringer als der der N:N-Gruppe, andererseits aber unterscheidet sich die von den Höchster Farbwerken patentirte Reaction (D. R. -P. 44077),



nicht wesentlich von dem Prozesse der Bildung eines Azofarbstoffes in salzsaurer Lösung.

Auf die Analogie der Nitroso- und Formyl-Verbindungen ist schon wiederholt, namentlich von Bamberger am Beispiel des Nitrosobenzols und Benzaldehydes aufmerksam gemacht worden. Immerhin konnte man eine so weitgehende Aehnlichkeit, wie ich sie bei den Nitrosoaminen, namentlich in physikalischer Beziehung, gefunden habe, nicht erwarten. Die hier vorkommenden Verhältnisse erinnern an die Analogie von Thiophen und Benzol und haben ihren Grund offenbar in der Aehnlichkeit der zu Grunde liegenden Säuren, der Ameisensäure und salpetrigen Säure, denen nahezu dasselbe Molekulargewicht

¹⁾ Diese Berichte 26, 1587 [1893]; 33, 2741 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 287, 360.

46 und 47 und eine ähnliche Leitfähigkeit¹⁾ ($\mu_{\infty} = 376$, $391.5 \text{ k} = 0.0214$, 0.045) sowie ein gleicher ungesättigter Charakter zukommt.

Die Grösse der Analogie tritt zurück, wenn man von den Acylaminen zu anderen Klassen von Nitroso- und Formyl-Verbindungen übergeht. Die Siedepunkte von Nitrosobenzol und Benzaldehyd liegen schon ziemlich weit auseinander:

Nitrosobenzol K_{p18} 57—59; Benzaldehyd K_{p18} 71—72°;

ihre Molekularrefraction in Lösung ist dagegen noch gleich;

Nitrosobenzol in Benzollösung 12.079 pCt. $M_D = 31.55^2$.

Benzaldehyd » » 10.212 » $M_D = 31.58$.

Auch die Siedepunkte der Salpetrigsäure- und Ameisensäure-Ester liegen erheblich auseinander, während ihre Molekularrefractionen gleich sind.

Experimenteller Theil.

A. Messungen.

Im Folgenden sind die Darstellungsmethoden und Analysen der ersten 33 Säureamide nicht angegeben, vielmehr werden diese Daten an anderer Stelle mitgetheilt werden. Ich gebe hier nur die nothwendigsten Zahlen: Verschiedene Angaben betreffen stets Proben verschiedener Darstellungen.

I. Monoacylamine.

a) Primäre Acylamine.

1. Carbaminsäuremethylester. Schmp. 57—58°, $t = 55.6^\circ$, $d_4^t = 1.1361$, $n_D^t = 1.41253$, $M_D = 16.448$.
2. Carbaminsäureäthylester. Schmp. 49°, $t = 52.0^\circ$, $d_4^t = 1.0560$, $n_D^t = 1.41439$, $M_D = 21.078$.
3. Carbaminsäureisobutylester. Schmp. 64—65°, $t = 76.2^\circ$, $d_4^t = 0.9556$, $n_D^t = 1.40978$, $M_D = 30.320$.
4. Carbaminsäureisoamylester. Schmp. 64°, $t = 70.6^\circ$, $d_4^t = 0.9438$, $n_D^t = 1.41754$, $M_D = 34.945$.

b) Secundäre Acylamine.

5. Formylisobutylamin. K_{p12} 111°, $t = 17^\circ$, $d_4^t = 0.9092$, $n_D^t = 1.43957$, $M_D = 29.262$.
6. Formylisoamylamin. K_{p10} 123.5—124°, $t = 13.2^\circ$, $d_4^t = 0.9049$, $n_D^t = 1.44513$, $M_D = 33.833$.

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 174; Schumann, diese Berichte 33, 527 [1900].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 26, 48.

7. Formanilid. Schmp. 47^o, Kp₁₄. 166^o;
- $t = 24^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.13958$, $n_D^t = 1.58786$, $M_D = 35.728$.
 - $t = 25.6^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.13811$, $n_D^t = 1.58763$, $M_D = 35.775$.
 - $t = 17.3^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.14366$, $n_D^t = 1.59012$, $M_D = 35.711$.
8. Formylantranilsäuremethylester.
- Anthranilsäuremethylester. Kp₁₂. 126.2–126.8^o, $t = 18.6^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.16822$, $n_D^t = 1.58435$, $M_D^t = 43.280$, ber. 41.780.
 - Anthranilsäureäthylester. Kp₁₄. 137.5–138^o, $t = 20.7^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.11792$, $n_D^t = 1.56487$, $M_D^t = 47.647$.
 - Formylantranilsäuremethylester. Schmp. 42–43^o, Kp₁₃. 169.8–170^o, $t = 37.6^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.23336$, $n_D^t = 1.57776$, $M_D = 48.146$.
9. Methylcarbaminsäuremethylester. Kp₁₄. 64–65^o, $t = 20.6^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.06405$, $n_D^t = 1.41584$, $M_D = 20.982$.
10. Methylcarbaminsäureäthylester. Kp_{14.5}. 79.8–80.6^o, $t = 18.9^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.00874$, $n_D^t = 1.42004$, $M_D = 25.842$.
11. Aethylcarbaminsäureäthylester. Kp₁₄. 74–75^o, $t = 19.6^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 0.97645$, $n_D^t = 1.42254$, $M_D = 30.484$.
12. Isobutylcarbaminsäureäthylester. Kp₁₅. 95–96^o, $t = 16.8^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 0.94452$, $n_D^t = 1.43008$, $M_D = 39.665$.
13. Isoamylcarbaminsäureäthylester. Kp₂₂. 122–123^o, $t = 20.9^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 0.93258$, $n_D^t = 1.43267$, $M_D = 44.282$.
14. Phenylcarbaminsäureäthylester. Schmp. 53^o, Kp₁₄. 152^o, $t = 30.4^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.10639$, $n_D^t = 1.53764$, $M_D = 46.626$.
15. Isoformanilidomethylester. Kp₁₅. 83–84^o, $t = 23.5^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.03474$, $n_D^t = 1.53821$, $M_D = 40.823$.
16. Isoformanilidoäthylester. Kp₂₃. 107–108^o, $t = 17.4^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.0090$, $n_D^t = 1.52478$, $M_D = 45.600$.
- c) Tertiäre Acylamine.
17. Dipropylformylamin. Kp₁₄. 96–97^o, $t = 19.8^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 0.8892$, $n_D^t = 1.44094$, $M_D = 38.305$.
18. Diisobutylformylamin. Kp₁₅. 109–110^o, $t = 16.6^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 0.87472$, $n_D^t = 1.44295$, $M_D = 47.583$.
19. Diisoamylformylamin. Kp₁₃. 132–132.6^o;
- $t = 20.4^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 0.86688$, $n_D^t = 1.44556$, $M_D = 56.863$.
 - $t = 17.5^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 0.86876$, $n_D^t = 1.44617$, $M_D = 56.805$.
20. Formylmethylanilin. Kp₁₃. 124.9–125.2^o;
- $t = 27.4^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.08930$, $n_D^t = 1.55902$, $M_D = 40.017$.
 - $t = 23.0^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.09280$, $n_D^t = 1.55780$, $M_D = 39.815$.
21. Formyläthylanilin. Kp₁₄. 89.5–91^o, $t = 22^{\circ}$, $d_{\frac{1}{4}}^t = 1.05422$, $n_D^t = 1.54313$, $M_D = 44.561$.

22. Formyldiphenylamin. Schmp. 72.2–72.6°, K_{p13} . 189.5–190.5°; in Toluollösung untersucht. a) Toluol: $t = 15.2^{\circ}$, $d_4^t = 0.8702$, $n_D^t = 1.49894$. b) Lösung:
- α) 25.647 pCt., $t = 13.6^{\circ}$, $d_4^t = 0.93323$, $n_D^t = 1.52626$, $M_D = 60.05$.
 β) 25.685 pCt., $t = 15.3^{\circ}$, $d_4^t = 0.9315$, $n_D^t = 1.52533$, $M_D = 60.24$.
23. Diäthylcarbaminsäureäthylester. K_{p14} . 62–63°, $t = 20.9^{\circ}$, $d_4^t = 0.92824$, $n_D^t = 1.42017$, $M_D = 39.545$.
24. Diisooamylcarbaminsäureäthylester. K_{p14} . 129–130°, $t = 22.8^{\circ}$, $d_4^t = 0.88038$, $n_D^t = 1.43292$, $M_D = 67.597$.
25. Phenylmethylcarbaminsäureäthylester. K_{p13} . 127–128°, $t = 17.8^{\circ}$, $d_4^t = 1.07585$, $n_D^t = 1.51734$, $M_D = 50.365$.
26. Phenyläthylcarbaminsäureäthylester. K_{p14} . 130–130.5°, $t = 18.4^{\circ}$, $d_4^t = 1.04529$, $n_D^t = 1.50765$, $M_D = 55.005$.
27. Nitrosodipropylamin. K_{p16} . 95–95.6°, $t = 16.8^{\circ}$, $d_4^t = 0.9182$, $n_D^t = 1.44535$, $M_D = 37.708$.
28. Nitrosodiisooamylamin. $K_{p14.5}$. 132.4–132.8°;
- a) $t = 15.6$, $d_4^t = 0.88668$, $n_D^t = 1.45029$, $M_D = 56.406$.
 b) $t = 16.0$, $d_4^t = 0.88720$, $n_D^t = 1.45013$, $M_D = 56.356$.
 c) $t = 15.6$, $d_4^t = 0.88720$, $n_D^t = 1.45036$, $M_D = 56.380$.
29. Nitrosomethylanilin. K_{p13} . 120.9–121.5°, $t = 25.5^{\circ}$, $d_4^t = 1.1253$, $n_D^t = 1.57567$, $M_D = 39.976$.
30. Nitrosoäthylanilin. K_{p15} . 119.5–120°, $t = 22.0^{\circ}$, $d_4^t = 1.0858$, $n_D^t = 1.55947$, $M_D = 44.636$.
31. Nitrosodiphenylamin. Schmp. 67.2–67.6°, in Toluollösung untersucht.
- a) Toluol: $t = 15.2^{\circ}$, $d_4^t = 0.8702$, $n_D^t = 1.49894$.
 b) Lösung: 25.493 pCt., $t = 14.4^{\circ}$, $d_4^t = 0.93449$, $n_D^t = 1.52570$, $M_D = 59.75$.

d) Anhang.

32. Anthranil. $K_{p14.5}$. 93.2°.
- $t = 13.2^{\circ}$, $d_4^t = 1.18810$, $n_D^t = 1.58723$, $n_{Li}^t = 1.57874$, $n_{Cl}^t = 1.59644$.
 $t = 22.4^{\circ}$, $d_4^t = 1.1796$, $n_D^t = 1.57609$, $n_B^t = 1.60474$.
33. Phenylisocyanat.
- $t = 25.9^{\circ}$, $d_4^t = 1.08870$, $n_D^t = 1.53412$, $M_D = 33.990$.

II. Diacylamine.

Nitrosoalkylurethane.

Die folgenden Nitrosoalkylurethane waren alle in der gleichen Weise bereitet¹⁾: Das reine Alkylurethan wurde in Natrium-trocknem Aether gelöst und gasförmige, salpetrige Säure in Lösung bis zur

¹⁾ Gemäss v. Pechmann's Vorschrift, diese Berichte 28, 856, 857 [1895].

Grünfärbung eingeleitet; die ätherische Lösung wurde dann einige Stunden stehen gelassen, mit Wasser, dann mit einer Aufschlämmung von Kreide gewaschen, bis alle freie Säure entfernt war; dann wurde die ätherische Lösung getrocknet, der Aether im Vacuum abgedampft und der Rückstand, unter möglichst geringem Druck ($P = 11-15$ mm) fractionirt, destillirt; die Hauptmenge sott dann schon bei der ersten Destillation constant. Mehrfache Destillation wirkt schädlich, indem leicht Abspaltung von Stickoxyden eintritt, namentlich bei höheren Drucken. Es musste obige Nitrosirung wiederholt werden, wenn die Analyse ungenügende Reinheit des Productes ergab.

1. *Nitrosomethylcarbaminsäuremethylester.*

Kp₁₅. 59—60°. — 0.1567 g . . . : 0.1758 g CO₂, 0.0734 g H₂O.

Ber. C 30.51, H 5.09. Gef. C 30.59, H 5.20.

$t = 15.8^\circ$, $d_4^t = 1.21953$, $n_D^{15.8} = 1.44513$, $M_D = 25.759$.

Nach längerem Aufbewahren und darauf folgender wiederholter Destillation zeigte das Product folgende Zahlen:

Kp₁₄. 59.3—60° (innerhalb $\frac{3}{4}^\circ$), $t = 24.6^\circ$, $d_4^t = 1.20419$, $n_D^t = 1.44048$,
 $M_D = 25.848$.

0.2266 g . . . : 0.2621 g CO₂ . . . , 0.1164 g H₂O.

Ber. C 30.51, H 5.09. Gef. C 31.54, H 5.71.

Offenbar hatte also hier schon geringe Abspaltung von Stickoxyd stattgefunden, wodurch wohl Bildung der kohlen- und wasserstoffreicheren Methylcarbaminsäureäthylesters eingetreten war; gleichzeitig hat ein Steigen der Molekularrefraction stattgefunden.

2. *Nitrosomethylurethan.*

Kp₁₃. 65—65.5°. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen tritt Explosion ein.

0.1600 g . . . : 29.0 ccm N (19°, 761 mm).

Ber. N 21.21. Gef. N 20.88.

$t = 18.8^\circ$, $d_4^t = 1.13144$, $n_D^t = 1.43852$, $M_D = 30.659$.

3. *Nitrosoäthylurethan.*

Kp₁₅. 69—70°. — 0.1335 g . . . : 21.9 ccm N (16.2°, 754 mm).

Ber. N 19.17. Gef. N 18.96.

$t = 19.3^\circ$, $d_4^t = 1.0854$, $n_D^t = 1.43533$, $M_D = 35.123$.

4. *Nitrosoisobutyl- und Nitrosoisoamyl-Urethan.*

Lacharotho Oele, unter stark vermindertem Druck ($P 11-15$ mm) nicht unzersetzt destillirbar; bei der Destillation tritt Abspaltung von Stickoxyden ein. Einmal führte der Versuch, Nitrosoisoamylurethan zu destilliren, zu einer heftigen Explosion.

Benzaldehyd und Nitrosobenzol.

1. Benzaldehyd.

Durch Ueberführen in die Bisulfitverbindung gereinigt und unter vermindertem Drucke wiederholt rectificirt.

$K_{p_{12}}$. 64.2—65°, $K_{p_{18}}$. 71—72°. (Bad ca. 90°.)

$t = 170^{\circ}$, $n_D^t = 1.54681$, $d_4^t = 1.0473$, $M_D = 32.09$ statt 31.77 (Landolt).

Untersucht in Benzollösung.

Benzol: $t = 14.2^{\circ}$, $d_4^t = 0.8779$, $n_D^t = 1.50196$.

Benzollösung: 10.212 pCt., $t = 14.8^{\circ}$, $d_4^t = 0.8948$, $n_D^t = 1.50591$, $M_D = 31.582$.

2. Nitrosobenzol.

Das in der üblichen Weise durch Oxydation von Phenylhydroxylamin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach D. R.-P. 89978 dargestellte Rohproduct wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, getrocknet und dann im Vacuum destillirt. Bei einer Badtemperatur von 90—100° und 18 mm Druck fand bei 57—59° theilweise eine normale Destillation, theilweise eine Sublimation statt.

$K_{p_{18}}$. 57—59°, $K_{p_{21}}$. 60—61°.

B. Reactionen.

1. Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methylphenylurethan.

20 g Methylphenylurethan wurden mit 30 g Phosphoroxychlorid 9 Stunden im Oelbade auf ca. 170° erwärmt; es trat starke Salzsäureentwicklung ein. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten auf Eis gegossen; hierbei wurde ein Theil fest und krystallinisch; derselbe wurde abfiltrirt:

Weisse Krystalle vom Schmp. 85°; 13.0 g; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Schmp. 88—89° constant. Der Körper erwies sich durch directen Vergleich als identisch mit dem nach den Angaben von Michler und Zimmermann dargestellten Methylphenylcarbaminsäurechlorid¹⁾.

Das Filtrat obiger Ausscheidung wurde ausgeäthert. Aether A; die dann erhaltene, wässrige Schicht wurde alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Aether B.

Aether A hinterliess nach dem Abdestilliren 3.1 g eines farblosen Oeles, das bei 13 mm völlig zwischen 127 und 129 mm übergang und somit unverändertes Ausgangsmaterial darstellte.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1165 [1879].

Aether B hinterliess nach dem Abdestilliren 0.5 g eines theilweise in Säuren löslichen Oeles; die salzsaure Lösung giebt Nitrosaminbildung mit Nitrit (Methylanilin?). Demnach wurden aus 16.9 g Phenylmethyurethan 13.0 g Methylphenylcarbaminsäurechlorid (81 pCt. der Theorie) erhalten.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Formanilid.

10 g reines und trocknes Formanilid wurden mit 10 g Phenylcyanat in eine trockne Röhre eingeschmolzen und 4 Stunden im Wasserbade erwärmt; beim Erkalten und Oeffnen zeigte das Rohr keinen Druck, der Inhalt war ein steinharter Krystallkuchen, der kein Phenylcyanat mehr enthielt. Das Rohproduct schmolz bei 90—91° unter Zersetzung. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin gereinigt.

Flache Nadeln oder Drusen, Schmp. 103—104°, unter Zersetzung leicht löslich in Benzol, nahezu unlöslich in Petroläther. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird sie zu Diphenylharnstoff verseift.

0.1508 g Sbst.: 15.4 ccm N (13.2°, 758 mm).

$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CHO}) \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH} \end{matrix} > \text{CO}$. Ber. N 11.75. Gef. N 11.89.

Ueberführung in Diphenylharnstoff. 3 g obigen *Formyldiphenylharnstoffes* wurden mit concentrirter Salzsäure gekocht. Die Substanz schmilzt, um gleich darauf zu erstarren. Das nach dem Erkalten erhaltene weisse Pulver schmolz bei 233° und wog 2.5 g, im Filtrate desselben waren primäre Amine nachweisbar. Nach der Krystallisation aus heissem Alkohol wurden prächtige, glänzende Nadelchen vom constanten Schmp. 235—236° erhalten. Erwies sich die Substanz schon durch ihren Schmelzpunkt und ihre Schwerlöslichkeit als Diphenylharnstoff, so zeigte dies auch die Analyse:

0.1508 g Sbst.: 17.00 ccm N (11.2°, 770 mm.)

$(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{NH}$. Ber. 13.21. Gef. N 13.59.

Darstellung des salzsauren Salzes des Formanilides.

In absolutem Alkohol wirkt Salzsäuregas auf Formanilid unter Abspaltung der Formylgruppe und Bildung von Anilinchlorhydrat ein. Das salzsaure Salz des Formanilides fällt aber als rasch erstarrendes Oel aus, wenn man in eine Lösung von (5 g) Formanilid in (60 g) natriumtrocknem Xylol trocknes Salzsäuregas einleitet. Dasselbe ist äusserst unbeständig, an der Luft spaltet es wie im Exsiccator Salzsäure ab unter Rückbildung von Formanilid neben salzsaurem Anilin (bei Gegenwart von Feuchtigkeit). Eine Analyse des Salzes war demnach nur auf folgende Weise ausführbar.

Nach beendeter Fällung wurde das Salz möglichst rasch abgenußt, gewaschen mit natriumtrocknem Petroläther und Petrolätherfeucht in eine abgemessene Menge überschüssiger $\frac{1}{10}$ -*n*-Natronlauge gebracht, durch zweistündiges Kochen am Rückflusskühler das Formanilid völlig zu Anilin und Ameisensäure verseift, das Anilin abgetrieben und nun im Rückstand der Alkaliverbrauch durch Titration unter Anwendung von Methylorange bestimmt. Die so erhaltene Flüssigkeit, welche neben Chlornatrium noch ameisen-saures Natrium enthielt, wurde zur Trockne verdampft, im Platintiegel geglüht, und so das ameisen-saure Salz in Carbonat verwandelt. Eine erneute Titration unter Anwendung von Methylorange ergab so die Menge des vorhandenen Carbonates, das nach der angewandten Methode nur aus Ameisensäure entstanden sein konnte. Es ergab sich nun aus mehreren Versuchen, dass die Menge der so ermittelten Ameisensäure die Hälfte der Menge der Gesamtsäuren betrug, sodass dem Salze die Formel $C_6H_5.NH.CHO.HCl$ zukommt.

1. Gesamtsäuren = 41.01 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Alkali,
Soda aus Ameisensäure = 19.34 ccm $\frac{1}{10}$ *n*-Säure.
2. Gesamtsäuren = 34.50 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Alkali,
Soda aus Ameisensäure = 16.73 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Säure.

Die Analysen zeigen, dass das titrimetrische Verhältniss $H.COOH + HCl:H.COOH$ annähernd 2:1 ist; dass die Menge der Gesamtsäuren etwas zu hoch gefunden wurde, liegt daran, dass es unmöglich ist, alle Salzsäure durch Waschen zu entfernen, ohne das Salz selbst zu zerstören. Die durch Kochen der Normallösung bedingten Fehler wurden durch Blindversuche eliminirt. Auch wurde das Verhältniss von Salzsäure zur nach obiger Methode bestimmten Gesamtsäuremenge durch Titration des Chlors nach Volhard bestimmt mit dem gleichen Ergebnis:

- | | | | |
|--------------|---|-----------|---------------------------------------|
| Gesamtsäuren | = | 64.09 ccm | $\frac{1}{10}$ - <i>n</i> -Alkali, |
| Salzsäure | = | 35.52 ccm | $\frac{1}{10}$ - <i>n</i> -Rhodanmon. |

Einwirkung von Isoformanilidomethylester auf Phenylhydrazin.

5.4 g Phenylhydrazin wurden mit 6.7 g Methylisoformanilid versetzt; unter lebhafter Selbsterwärmung erstarrte die Substanz zu einem Krystallkuchen, der nach dem Abstreichen auf Thon bei 98–99° schmolz. Durch Krystallisation aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 109–109 $\frac{1}{2}$ °.

Eigenschaften. Schmp. 109–109 $\frac{1}{2}$ °, grosse, gelblichweisse Blättchen, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, unlöslich in Wasser. Sehr unbeständig, verharzt beim Trocknen im Vacuum

anscheinend unter Stickstoffabgabe. Die Stickstoffbestimmungen fielen deshalb zu niedrig aus.

0.1527 g Sbst.: 25.1 ccm N (12°, 748 mm). — 0.1573 g Sbst.: 26.3 ccm N (15.5°, 748 mm). — 0.1568 g Sbst.: 26.3 ccm N (15.6°, 753 mm).

$C_6H_5.N:CH.N_2H.C_6H_5$. Ber. N 19.91. Gef. N 19.19, 19.16, 19.31.

Löst man die Verbindung in Alkohol und fügt concentrirte Salzsäure zu, so entsteht das salzsaure Salz der Base; dasselbe ist in starker Salzsäure fast unlöslich und krystallisirt deshalb aus; frisch bereitet schmilzt es bei 187° unter Zersetzung; beim Liegen fällt der Schmelzpunkt; der Zersetzungspunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig; das Salz ist in Wasser ziemlich löslich, die Lösung reagirt sauer; aus der Lösung setzen Alkalien die Base wieder in Freiheit.

Titration von Isodiazobenzolkalium und Formanilidnatrium mit Silbernitrat.

Eine Lösung von reinem, chlorfreiem Isodiazobenzolkalium in Wasser wurde hergestellt. Sie waren $\frac{1}{19.09}$ norm.

Diese Lösung wurde zunächst mit Silbernitrat unter Zusatz von etwas Kaliumchromatlösung nitriert.

19.09 ccm der Isodiazobenzollösung entsprachen im Mittel 9.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silbernitrat, statt 10.00. Bei Gegenwart von freiem Alkali tritt das Ende der Reaction, kenntlich an der durch freies Silberoxyd hervorgerufenen Braunfärbung, etwas früher ein; in diesem Falle entsprechen 19.09 ccm der Diazolösung 9.30 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Silbernitrat.

In ähnlicher Weise wie Isodiazobenzol verhält sich auch normales Diazobenzol, ebenso Formanilid, Form-o-toluidid, *m*-Nitroformanilid, *p*-Nitroformanilid; Die Darstellung des Silbersalzes bei den letzten drei Substanzen wird zweckmässig in alkoholischer Lösung vorgenommen. Die Titration gelingt beim Isodiazobenzol weit besser als beim Formanilid, indem bei Letzterem leicht Reduction des Silbers unter Dunkelfärbung eintritt; es lässt sich immerhin Formanilid in alkalischer Lösung mit Silbernitrat als Silbersalz ziemlich vollständig fällen. Die Reaction tritt nicht ein bei den Formylanthranilsäureestern, deren abnormes spectrochemisches Verhalten ich schon oben erwähnte. Daran anknüpfend möchte ich darauf hinweisen, dass auch darin die Anthranilsäure sich anormal verhält, als es bisher nicht gelungen ist, eine Dimethylanthranilsäure aus der Anthranilsäure herzustellen; bisher wurde vielmehr bei allen Methylierungsversuchen nur die Monomethylanthranilsäure erhalten, während aus dem *m*- und *p*-Amidobenzoësäure die entsprechenden Dimethylverbindungen leicht darstellbar sind.

Bonn, Juni 1903.