Flüssigkeit ist das ursprüngliche Tetraphenylxylylenbromid (Zersp. 270—272°, Verh. gegen Silber) isolirbar. Leitet man einige Blasen Jodwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff, und giebt eine Lösung des Kohlenwasserstoffes hinzu, so wird momentan Jod ausgeschieden, nach dessen Entfernung die Flüssigkeit farblos ist. Ebenso wirkt Aluminiumamalgam leicht reducirend; wässrige, schweflige Säure verändert hingegen die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff beim Schütteln nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff mit gelber Farbe.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Es sollen auch aus anderen Diund Poly-Carbonsäuren des Benzols, sowie aus ungesättigten Dicarbonsäuren chinoïde und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe dargestellt werden.

229. K. Auwers:

Ueber Bildung und Spaltung von Diphenylmethanderivaten.

(Eingegangen am 2. April 1904.)

Vor einiger Zeit¹) theilte ich mit, dass sich Pseudophenole sowohl direct wie auf Umwegen in Abkömmlinge des Diphenylmethans verwandeln lassen. Es konnte nämlich nachgewiesen werden, dass aus dem Dibrom-p-oxybenzylbromid durch auf einander folgende Behandlung mit Pyridin und Natronlauge eine Verbindung entsteht, die nicht, wie ursprünglich angenommen worden war, ein Tetrabrom-pdioxystilben, sondern ein Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan ist. Die Umsetzung verläuft also, wenn man von dem Zwischenproduct absieht, nicht nach der Gleichung I, sondern nach II:

I.
$$2 C_6 H_2 Br_2 < {OH \atop CH_2 Br} + 2 Na OH$$

= $HO.C_6 H_2 Br_2.CH:CH.C_6 H_2 Br_2.OH + 2 Na Br + 2 H_2 O$
II. $2 C_6 H_2 Br_2 < {OH \atop CH_2 Br} + 2 Na OH$

$$CH_{2}Br = HO.C_{6}H_{2}Br_{2}.CH_{2}.C_{6}H_{2}Br_{2}.OH + 2NaBr + H_{2}O + CH_{2}O.$$

Nach diesem Ergebniss konnte es als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass auch alle diejenigen Substanzen, die auf analoge Weise aus anderen Pseudophenolen gewonnen worden waren, sich vom Diphenylmethan, und nicht vom Stilben ableiten; dass also die Ueberführbarkeit in Diphenylmethanderivate eine allgemeine Eigenschaft

¹⁾ Diese Berichte 36, 1878 [1903].

der Pseudophenole und bestimmter Umwandlungsproducte von ihnen sei. Indessen standen dieser Verallgemeinerung gewisse Bedenken entgegen; namentlich erschienen das chemische Verhalten einiger dieser Körper, sowie einzelne ihrer Bildungsweisen auffallend, wenn man sie als Abkömmlinge des Diphenylmethans betrachtete.

Die inzwischen fortgesetzten Versuche haben diese Zweifel beseitigt und mit voller Sicherheit ergeben, dass in der That die fraglichen Körper sammt und sonders zur Gruppe des Diphenylmethans gehören.

Aus diesen Untersuchungen, die an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, mögen hier nur zwei Punkte herausgegriffen werden.

In der vorigen Mittheilung ist ein bei 152-153° schmelzendes Tetramethyldibrom-p-dioxydiphenylmethan (I) erwähnt worden, das aus dem Monobrom-p-oxypseudocumylbromid (II) auf dem Wege über das Pyridinderivat von der Formel III gewonnen worden war:

Durch Behandlung mit Natriumamalgam konnte dieser Körper zu einem Tetramethyl-p-dioxydiphenylmethan vom Schmp. 181—1820 reducirt werden. Als umgekehrt dieses Phenol durch Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung in das Dibromderivat und weiter in ein bereits früher erhaltenes Tetrabromsubstitutionsproduct zurückverwandelt werden sollte, entstand keiner dieser beiden Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Substanzen, aus dem mit Leichtigkeit be-

isolirt werden konnten. Die Spaltung, die hier offenbar vorsichgegangen war, trat, wie mehrfache Versuche lehrten, auch dann ein, wenn nur die zur Herstellung des Dibromderivates erforderliche Menge Brom, also 2 Mol.-Gew. auf 1 Mol.-Gew. Phenol, angewandt wurde, und man das mit Eisessig verdünnte Brom zu einer kalt gesättigten Lösung des Phenols bei Zimmertemperatur allmählich zutropfen liess. Erst weitere Abschwächung der Reaction durch grössere Verdünnung der Lösung und Kühlung ermöglichte eine normale Rückverwandlung

des Tetramethyl-p-dioxydiphenylmethans in das Dibromderivat, aus dem es entstanden war.

Aehnliches wurde bei der Bromirung analoger, aus anderen Pseudophenolen erhaltener Verbindungen beobachtet.

Wenn auch die Bildung von Dibrom-p-xylenol in dem angeführten Beispiel ungezwungen durch eine Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{c|c} CH_2 & CH_3 \\ CH_3 & CH_3 \\ OH & OH \end{array} + H Br = \begin{array}{c|c} Br & CH_3 \\ CH_3 & CH_3 \\ OH & OH \end{array}$$

erklärt werden konnte, so musste doch die Annahme, dass die geringe, bei der Bromirung des Phenols gebildete Menge Bromwasserstoff im Stande sein sollte, schon in verhältnissmässig verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die Kette des Diphenylmethans zu sprengen, etwas bedenklich erscheinen, zumal sich das einfache p-Dioxydiphenylmethan selbst bei viel energischerer Einwirkung von Brom in normaler Weise substituiren liess, und keinerlei Beobachtungen über eine derartig leichte Sprengbarkeit des Diphenylmethans oder seiner Abkömmlinge in der Litteratur zu finden waren 1).

Es war daher wünschenswerth, die Constitution eines dieser leicht spaltbaren Körper durch eine einwandfreie Synthese zu beweisen und so über ihre Zugehörigkeit zur Gruppe des Diphenylmethans zu entscheiden. Nach mannigfachen vergeblichen Versuchen konnte diese Aufgabe für die oben erwähnte, vierfach methylirte Verbindung gelöst werden. Gemeinsam mit Hrn. F. Jescheck habe ich das p-Xylidin nach dem von Eberhardt und Welter²) entdeckten Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethanderivaten in das Tetramethyl-

übergeführt3), und dieser Körper lieferte bei der Diazotirung in heisser,

¹) Ein Seitenstück hierzu findet sich höchstens in den Beobachtungen von R. Boehm (Ann. d. Chem. 318, 230 [1901]; 329, 269 [1903]), denen zufolge Polyoxydiphenylmethane von der Art des Methylenbisphloroglucins, (OH)₃H₂C₆.CH₂.C₆H₂(OH)₃, in der Regel durch kurzes Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge oder durch Einwirkung von Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung in einkernige Spaltungsproducte zerlegt werden.

²⁾ Diese Berichte 27, 1804 [1894].

³⁾ Hrn. Dr. A. Welter, der mir für vergleichende Versuche Präparate verschiedener Diphenylmethanderivate zur Verfügung stellte und mich mit seinen Erfahrungen auf diesem Gebiete unterstützte, sage ich hierfür herzlichen Dank.

saurer Lösung ein Phenol, das identisch war mit der als Tetramethylp-dioxydiphenylmethan angesprochenen Verbindung vom Schmp. 1810
—1820. An der Constitution dieses Phenols ist damit nicht mehr zu
zweifeln.

Die unerwartete Unbeständigkeit dieses vierfach methylirten Dioxydiphenylmethans bei der Bromirung gab Veranlassung, eine Reihe ähnlicher Verbindungen nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen, doch lassen die bis jetzt gewonnenen Ergebnisse bereits erkennen, dass die Spaltbarkeit solcher Diphenylmethanabkömmlinge mit der Zahl der im Molekül vorhandenen Methylgruppen wächst. In wie weit deren Stellung zum Hydroxyl und ähnliche Constitutionsunterschiede von Einfluss auf die Beständigkeit dieser Körper sind, soll noch ermittelt werden.

Die sich hier offenbarende Wirkung des Methyls steht nicht vereinzelt da, ist vielmehr schon früher von mir bei anderen Körpergruppen beobachtet worden. So habe ich an einem umfangreichen Beobachtungsmaterial nachgewiesen, dass das Verhalten substituirter

$$\emph{m-Oxybenzylhalo\"ide}, \vdots \overbrace{OH}^{CH_2 X}$$
 , gegen wässrige Alkalien in ent-

scheidender Weise durch die Anwesenheit von Methylgruppen beeinflusst wird¹). Von 25 untersuchten Verbindungen ihrer Art waren nämlich die 18 methylfreien beständig gegen verdünnte Laugen, während die 7 methylhaltigen von ihnen zersetzt wurden, und zwar um so rascher, je mehr Methylgruppen sie enthielten.

Aehnliches gilt für die Ester substituirter Oxybenzylalkohole von den allgemeinen Formeln,

$$\vdots \\ OH \\ CH_2.O.Ac \\ und \\ OH$$

in denen Ac den Rest einer organischen Säure bedeutet. Diese Körper verhalten sich wie Pseudophenole, d. h. reagiren schon in der Kälte, z. B. mit Alkoholen, wässrigem Aceton u. s. w. unter Abspaltung des Säurerestes, wenn sich unter den Kernsubstituenten Methyl befindet; sie sind dagegen beständige, normale Oxybenzylester, wenn Methylgruppen im Molekül fehlen?).

Demselben Einfluss des Methyls begegnet man ferner bei den Verbindungen, die aus der Umsetzung von Pseudophenolen mit organischen Basen hervorgehen; kurz, es handelt sich hier um eine an-

¹⁾ Diese Berichte 32, 3583 [1899]. 2) Diese Berichte 34, 4262 [1901].

scheinend weit verbreitete Erscheinung, wie nach Abschluss einiger weiterer Versuchsreihen später eingehender dargelegt werden soll.

Bemerkt sei noch, dass eine Spaltung von Dioxydiphenylmethanderivaten bei, allerdings energischerer, Einwirkung von Brom schon vor einigen Jahren im Zincke'schen Laboratorium beobachtet worden ist¹). Dies ist leider erst vor kurzem zu meiner Kenntniss gekommen, als Zincke²) bei Gelegenheit einer anderen Veröffentlichung auf jene, bis jetzt nur in Dissertationen niedergelegten Arbeiten hinwies. Da meine Untersuchungen, deren Anfänge gleichfalls mehrere Jahre zurückreichen, wesentlich andere Ziele verfolgen und daher in anderer Weise durchgeführt werden, als die Zincke'schen, so werden sich unsere Arbeiten auf diesem Gebiete, wie ich hoffe, nicht stören, sondern in erwünschter Weise ergänzen.

Die Analogie der hier besprochenen Zersetzung von Phenolen der Diphenylmethangruppe mit der von Anselmino und mir³) entdeckten Abspaltung paraständiger Methylgruppen aus einkernigen Phenolen durch feuchtes Brom bei gewöhnlicher Temperatur ist unverkennbar und auch von den Zincke'schen Schülern hervorgehoben worden. Es wird darauf später näher einzugehen sein, wenn das gesammte Material bearbeitet ist.

Der zweite Punkt, der hier erörtert werden mag, betrifft die Frage nach dem Bildungsmechanismus dieser Diphenylmethanderivate aus den Pseudophenolen und verwandten Verbindungen. In meiner früheren Mittheilung (a. a. O.) war darauf hingewiesen worden, dass man in den Fällen, in denen jene Abkömmlinge des Diphenylmethans unter dem Einfluss wässrigen Alkalis entstehen, an die intermediäre Bildung von Methylenchinonen denken könne, die dann durch das anwesende Wasser weitere Umwandelungen erleiden. Danach würde z. B. die Ueberführung des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids oder des aus ihm entstehenden Piperidinderivates in ein Tetramethyl-tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan folgendermaassen verlaufen:

$$\begin{array}{c} \text{p-dioxydiphenylmethan folgendermaassen verlaufen:} \\ & \left\{ \begin{array}{l} 2\,C_6\,(\text{CH}_3)_2\,\text{Br}_2 \!<\! \stackrel{CH_2\,\text{Br}}{\text{OH}} - 2\,\text{HBr} = 2\,C_6\,(\text{CH}_3)_2\,\text{Br}_2 \!\!\leqslant\! \stackrel{CH_2}{\text{O}} \text{ oder} \\ \\ 2\,C_6\,(\text{CH}_3)_2\,\text{Br}_2 \!<\! \stackrel{CH_2\,\text{NC}_5\,\text{H}_{10}}{\text{OH}} - 2\,\text{NH}\!:\!\text{C}_5\,\text{H}_{10} \\ \\ & = 2\,C_6\,(\text{CH}_3)_2\,\text{Br}_2 \!\!\leqslant\! \stackrel{CH_2}{\text{O}} \,. \end{array} \right. \end{array}$$

II.
$$2 C_6 (CH_3)_2 Br_2 \leqslant_Q^{CH_2} + H_2 O$$

= $HO.C_6 (CH_3)_2 Br_2 . CH_2 . C_6 (CH_3)_2 Br_2 . OH + CH_2 O.$

¹⁾ P. Siedler, Inaug.-Dissert., Marburg 1900. — M. Claus, Inaug.-Dissert., Marburg 1901.

²) Ann. d. Chem. 330, 62 [1903]. ³) Diese Berichte 32, 3587 [1899].

Diese Auffassung liess jedoch die Thatsache unerklärt, dass beispielsweise die oben erwähnte Piperidylverbindung auch durch Erhitzen für sich oder in einem wasserfreien Mittel in dasselbe Diphenylmethanderivat umgewandelt werden kann, und ähnliche Substanzen sogar bei gewöhnlicher Temperatur in Lösungsmitteln, wie Chloroform, den gleichen Process durchmachen. Neben dem Hauptproduct der Reaction, dem substituirten Diphenylmethan, konnte regelmässig nur die abgespaltene organische Base, wie Piperidin, Methylamin, Diäthylamin etc., nachgewiesen werden, während das Schicksal des bei der Umsetzung verschwindenden Kohlenstoffatoms unaufgeklärt blieb.

Auch diese Frage ist nunmehr gelöst, denn nach Ueberwindung verschiedener Schwierigkeiten ist Hrn. Dr. C. Kipke der Nachweis gelungen, dass sich bei diesen Reactionen primär neben dem Diphenylmethanderivat die Methylenverbindung der betreffenden organischen Base bildet. In dem oben angeführten Beispiel entspricht somit die Umsetzung der Gleichung:

Diese Methylenverbindungen lassen sich jedoch nur bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaassregeln fassen, da sie durch Erwärmen mit Wasser oder Alkalien, durch Säuren schon in der Kälte, rasch zersetzt werden, sodass man für gewöhnlich nur ihre Spaltungsproducte, die organischen Basen, erhält, während sich die kleine Menge des daneben gebildeten Formaldehyds leicht der Beobachtung entzieht. Werden doch beispielsweise aus 7.5 g Dibrom-p-oxypseudocumylpiperidin nur 0.3 g Formaldehyd gebildet.

Man kann natürlich auch bei dem eben geschilderten Reactionsverlauf die intermediäre Bildung von Methylenchinonen annehmen, die sich mit der zunächst abgespaltenen Base z.B. nach dem Schema

 $= \mathrm{HO.C_6(CH_3)_2\,Br_2\,.\,CH_2\,.\,C_6(CH_3)_2\,Br_2\,.\,OH} \,+\,\mathrm{CH_2(NC_5\,H_{10})_2}$

umsetzen. Inzwischen ist jedoch beobachtet worden, dass sich auch

zylbromiden der Metareihe entstehen, durch Natronlauge unter Abspaltung ihres basischen Restes in derselben Weise in Abkömmlinge des Diphenylmethans überführen lassen. Da in diesen Fällen Methylenchinone als Zwischenproducte nicht entstehen können, ist es auch nicht

unbedingt nöthig, ihre vorübergehende Bildung bei der Umwandelung der isomeren Ortho- und Para-Verbindungen anzunehmen.

Man kann daher alle bisher bekannt gewordenen Reactionen, die von den Pseudophenolen und ihren Abkömmlingen zu den Derivaten des Diphenylmethans leiten, auf das allgemeine Schema

$${}^{2}C_{6}\ldots {}^{C}C_{H_{2}}R = HO \ldots C_{6}.CH_{2}.C_{6}\ldots OH + CH_{2}R_{2}$$

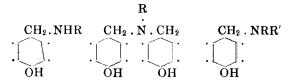
zurückführen.

Schon jetzt ist die Zahl der Umsetzungen, die unter dieses Schema fallen, recht beträchtlich, denn R kann ein Halogen, die Rhodan- oder Nitro-Gruppe, Hydroxyl, den Rest O.Ac einer organischen Säure und die verschiedenartigsten, basischen Reste bedeuten. Und so mannigfaltig die Körper sind, die sich in Diphenylmethanderivate überführen lassen, ebenso zahlreich und vielfach von Fall zu Fall verschieden sind die Mittel, die diese Umwandelung hervorrufen.

Die oft überraschend grosse Neigung zur Bildung des Diphenylmethanskeletts bildet das Gegenstück zu der oben besprochenen auffallend leichten Spaltbarkeit des gleichen Complexes; ein neues Beispiel dafür, dass häufig leichte Bildung und leichter Zerfall einander bedingen, oder wenigstens nebeneinander bei der gleichen Körpergruppe zu finden sind.

Von einer Aufzählung der einzelnen Diphenylmethansynthesen, die im Vorstehenden angedeutet worden sind, kann hier abgesehen werden; nur eine Bildungsweise möge noch kurz besprochen werden, die zwar gleichfalls von den Pseudophenolen ausgeht, aber von den übrigen principiell verschieden ist.

Schon in der ersten Arbeit¹) über die später von mir als Pseudophenole bezeichneten Körper theilte ich mit, dass diese Verbindungen äusserst leicht mit organischen Basen aller Art reagiren. Die Constitution der aus primären und secundären Basen entstehenden Producte konnte verhältnissmässig leicht als den allgemeinen Formeln:



entsprechend festgestellt werden. Ebenso wurden die Condensationsproducte mit tertiären Basen vom Typus des Pyridins und Chinolins bestimmt als Ammoniumbromide (I) erkannt. Schwierigkeiten bereitete dagegen die Formulirung der Körper, die durch Vereinigung eines Pseudo-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2888 [1895].

phenols mit Dimethylanilin und analogen tertiären Basen gebildet wurden. Manches sprach dafür, dass auch sie Ammoniumbromide (II) darstellten; indessen spalteten sie bei der Behandlung mit Alkalien ein Molekül Bromwasserstoff ab unter Bildung von Körpern, die gleichzeitig den Charakter von Phenolen und Basen besassen, eine Thatsache, die sich mit der Formulirung II für die ursprünglichen Condensationsproducte schwer vereinigen liess, wenn man nicht diesen Basen die wenig wahrscheinliche Formel III ertheilen wollte.

Bei der weiteren Untersuchung dieser Körper wurde auch die Möglichkeit erwogen, dass bei der Condensation der Pseudophenole mit Dimethylanilin und analogen Basen ein Eingriff in den Kern der tertiären Base erfolgen könne; da aber in jener Zeit über die Constitution der Pseudophenole, selbst noch Unklarheit herrschte, wurden die in dieser Richtung angestellten Versuche einstweilen abgebrochen.

Nachdem inzwischen die Natur der Pseudophenole durch die Arbeiten von Zincke und mir im wesentlichen aufgeklärt worden ist, habe ich die Untersuchung jener Condensationsproducte in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. W. Strecker wieder aufgenommen. Zunächst konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden, dass die Condensation der Pseudophenole mit Basen von der Art des Dimethylanilins nicht durch deren Stickstoffatom vermittelt wird, also keine Ammoniumverbindungen entstehen. Im Anschluss daran liess sich mit der gleichen Sicherheit beweisen, dass thatsächlich die Seitenkette .CH₂X der Pseudophenole bei der Reaction in den Kern des Dimethylanilins eingreift, also auch bei dieser Umsetzung Derivate des Diphenylmethans entstehen, z. B.:

Mit dieser Auffassung stehen alle Eigenschaften und Umwandlungen der Condensationsproducte im Einklang. Ausserdem konnte auch auf synthetischem Wege der Beweis für die Richtigkeit dieser Formulirung erbracht werden. Es wurde nämlich die Verbindung

$$HO\langle -\rangle - CH_2 - \langle -\rangle N(CH_3)_2$$

einmal durch Condensation von Dibrom-o-oxybenzylbromid mit Dimethylanilin und nachfolgende Reduction dargestellt:

$$C_6 H_2 Br_2(OH).CH_2 Br + C_6 H_5.N(CH_3)_2$$

= $HO.Br_2 H_2 C_6 - CH_2 - C_6 H_4.N(CH_3)_2.H Br u. s. w.;$

ein zweites Mal aber aus dem bereits bekannten 4-Amido-4'-dimethylamidodiphenylmethan, NH₂. C₆ H₄. CH₂. C₆ H₄. N (CH₃)₂, durch Diazotirung und Verkochen gewonnen. Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Präparate und ihre Benzoate stimmten in jeder Beziehung überein.

Die Bildung dieser Diphenylmethanderivate vollzieht sich in der Regel mit grösster Leichtigkeit. Wendet man mässig concentrirte Lösungen des Pseudophenols und der tertiären Base an, so scheidet sich in vielen Fällen das Condensationsproduct sofort oder nach wenigen Secunden aus; in verdünnten Lösungen pflegt der Vorgang etwas mehr Zeit zu beanspruchen, verläuft aber auch dann meist rasch. Die Ausbeuten sind dabei quantitativ.

Wie bei allen derartigen Reactionen tritt der Rest des Pseudophenols wenn möglich in die Parastellung zur Dimethylamidogruppe; ist diese bereits besetzt, so wird ein orthoständiges Wasserstoffatom ersetzt. Eintritt in Metastellung wird voraussichtlich nicht möglich sein. Pseudophenole der Para- und Ortho-Reihe sind in gleicher Weise zu der Reaction befähigt, während sich die Meta-Oxybenzylhaloïde, die bekanntlich nicht den Charakter von Pseudophenolen besitzen, auch in diesem Falle anders verhalten und sich nicht in gleicher Art mit Dimethylanilin und ähnlichen Basen vereinigen lassen.

Ausnahmen von den hier angeführten Regeln kommen insofern vor, als gewisse Substituenten im Molekül der tertiären Base deren Combination mit einem Pseudophenol erschweren oder ganz verhindern können, auch wenn die begünstigte Parastellung frei ist. Näher untersucht sind diese Verhältnisse noch nicht.

Auch diese Amidooxydiphenylmethane können durch Bromwasserstoff gespalten werden, doch scheinen nach den wenigen, bisher in dieser Richtung angestellten Versuchen andere Gesetzmässigkeiten zu herrschen wie bei der Spaltung der entsprechenden Dioxyverbindungen.

Bei der Analogie, die in vielen Beziehungen zwischen den Basen vom Typus des Dimethylanilins und den Phenolen besteht, war zu vermuthen, dass Pseudophenole in ähnlicher Weise auch mit Phenolen ohne Anwendung von Condensationsmitteln zu Diphenylmethanderivaten zusammentreten würden. Einige vorläufige Versuche von Hrn. E. Rietz, bei denen Dibrom p-oxybenzylbromid mit o- und p-Kresol, sowie β-Naphtol zur Wechselwirkung gebracht wurde, ergaben in der That, dass in allen Fällen die erwarteten Condensationsproducte entstanden, doch

trat die Umsetzung weniger leicht ein und verlief weniger glatt, als bei den tertiären Basen. Die Ausbeuten an den reinen Verbindungen waren bis jetzt verhältnissmässig schlecht, sodass es noch fraglich ist, ob sich diese Methode zur Darstellung von Dioxy- und Polyoxy-Diphenylmethanen in weiterem Umfange empfehlen wird.

Greifswald, Chemisches Institut.

L. Tschugaeff: Ueber eine Reihe complexer Verbindungen des Succinimids.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des bacteriologischen Instituts an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 2. April 1904.)

Fügt man zu einer concentrirten, weingeistigen Lösung von Kupferchlorid (1 Mol.) und Succinimid (1½ Mol.) allmählich wässriges Ammoniak bis zur Auflösung des zuerst entstehenden Niederschlages zu und stellt die erhaltene tiefblaue Flüssigkeit in einem offenen Gefässe beiseite, so fängt meist sofort, manchmal aber erst nach einiger Zeit, die Ausscheidung kleiner nadelförmiger Krystalle von kupferrother Farbe an.

Wenn ihre Quantität sich nicht weiter zu vermehren scheint, werden sie auf einem Saugfilter von der Mutterlauge befreit, mit etwas Alkohol nachgewaschen und auf einem Thonteller getrocknet. Die Substanz wird auf solche Weise in annähernd reinem Zustande erhalten. Zur weiteren Reinigung kann sie noch aus heissem, verdünntem, etwas Ammoniak haltendem Weingeist umkrystallisirt werden.

Die exsiccatortrockne Verbindung wurde analysirt und zwar stimmen die erhaltenen Resultate auf die Formel

Verwendet man zu obiger Reaction statt Ammoniak verschiedene primäre Amine, so erhält man eine Reihe complexer Verbindungen von ganz analoger Zusammensetzung:

$$\big(\begin{matrix} \mathrm{CH_2,CO} \\ \mathrm{CH_2,CO} \end{matrix} \!\! > \!\! N \big)_{\!\scriptscriptstyle 2} \, \mathrm{Cu.2\,NH_2\,R.}$$

¹⁾ Durch Destillation mit Magnesiumhydroxyd und nachfolgende Titration ermittelt.