

Das Piperidinsalz, $C_{21}H_{17}NO_6(C_5H_{11}N)_2$, bildet sich auf Zusatz einer ätherischen Piperidinlösung zur concentrirten, alkoholischen Lösung der Säure. Beim Einengen im Exsiccator krystallisiren feine, zu Drusen vereinigte, gelbe Nadelchen aus. Schmp. 181–182° unter Zersetzung.

0.2042 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 752.5 mm).

$C_{21}H_{17}NO_6(C_5H_{11}N)_2$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.47.

α -*p*-Nitrophenyl- δ , δ -diphenyl-fulgid.

Darstellung: Durch sechsständiges Kochen von 5 g Säure mit 200 g Acetylchlorid. Beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit scheiden sich sehr schön ausgebildete orangefarbene, monokline Tafeln ab (Vorhandene Flächen $\propto P \infty . P . P \infty$. — Spaltrisse auf $\infty P \propto \parallel c$). Pleochroismus (s. o.). Schmp. 228°.

0.2012 g Sbst.: 0.5343 g CO_2 , 0.0685 g H_2O . — 0.2318 g Sbst.: 7.2 ccm N 16°, 740 mm).

$C_{24}H_{15}NO_5$. Ber. C 72.54, H 3.78, N 3.53.

Gef. » 72.41, » 3.78, » 3.54.

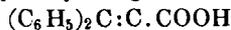
Das Fulgid löst sich in der 95-fachen Menge Benzol und in der 65-fachen Menge Chloroform. Es krystallisirt aus Letzterem in Gebilden, die krystallographisch identisch sind den oben erwähnten, dieselbe procentische Zusammensetzung haben wie die ursprünglich erhaltenen, aber constant um 4° niedriger, bei 224°, schmelzen.

710. Hans Stobbe und Albert Küllenberg: Amino-triphenylfulgensäuren. (13. Abhandlung über Butadien- verbindungen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. November 1905.)

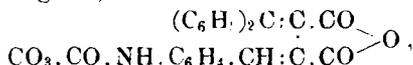
Die drei Amino-triphenylfulgensäuren,



wurden dargestellt durch Reduction der in voraufgehender Abhandlung beschriebenen drei Nitro-triphenylfulgensäuren in ammoniakalischer Eisenvitriollösung, also nach einem Verfahren, das von Gabriel¹⁾ mit gutem Erfolge zur Ueberführung nitrirter, ungesättigter, aromatischer Säuren in die entsprechenden Aminosäuren angewandt worden ist: z. B. zur Gewinnung von *o*-Aminozimmtsäure aus der *o*-Nitrosäure.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2299 [1882].

Die Amino-triphenylfulgensäuren haben gelbe Farbe. Sie sind im Gegensatz zu den Nitrosäuren äusserlich wenig charakteristische Verbindungen; nur die *m* Säure wurde krystallisirt erhalten, die *o*- und *p*-Säure blieben amorph. Sie lösen sich glatt in Salzsäure. Durch Acetylchlorid werden sie in gelbe, vollkommen neutrale Verbindungen verwandelt, die, wie man erwarten durfte, Acetylderivate von Amino-triphenylfulgiden,



sind.

Die Piperidinsalze der Aminosäuren sind ebenfalls gelb und wohldefinirbar. Sie krystallisiren gut. Die bei ihren Analysen erhaltenen Werthe bestätigen die Bibasicität aller drei Säuren¹⁾.

α-o-Aminophenyl-*δ,δ*-diphenyl-fulgensäure.

Darstellung: Durch Reduction der *o*-Nitrosäure.

2 g *o*-Nitrosäure werden in Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit heiss in eine mit Ammoniak übersättigte, gleichfalls siedende Lösung von 10 g krystallisirten Eisenvitriols gegossen. Augenblicklich schlägt die grüne Farbe des Ferrohydroxydes in eine braunschwarze um. Man hält das Reaktionsgemisch noch einige Zeit auf einer Temperatur nahe dem Siedepunkte, saugt ab, oxydirt das überschüssige Ferrosalz durch Einleiten eines Luftstromes, filtrirt und engt bis zur schwach sauren Reaction ein. Sodann versetzt man die erkaltete Lösung mit 8 cem Normalsalzsäure (90 pCt. der berechneten Menge) und erhält eine hellgelbe, amorphe Masse, die aus keinerlei Lösungsmittel krystallinisch gewonnen wurde. Sie löste sich leicht in Salzsäure und schmolz bei 175–177° unter Zersetzung und Rothfärbung.

Das Piperidinsalz, $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2$, wird aus absolut-alkoholischer Lösung der amorphen Säure mit überschüssigem Piperidin gewonnen. Es ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus bei vorsichtigem Eindunsten im Exsiccator in gelben Nadeln, die bei 192–193° unter Zersetzung schmelzen.

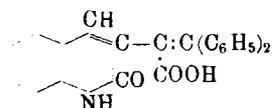
0.1766 g Sbst.: 11.8 cem N (16°, 726 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2$. Ber. N 7.58. Gef. N 7.48.

Das Silbersalz, $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Ag}_2$, entsteht beim Versetzen der wässrigen Piperidinsalzlösung mit Silbernitrat. Weisse Flocken, die im Exsiccator gelblich werden.

0.1865 g Sbst.: 0.0657 g Ag.

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Ag}_2$. Ber. Ag 36.06. Gef. Ag 35.22.

¹⁾ Ein Chinolinderivat , welches sich aus der

o-Aminosäure durch Ringschluss zwischen Amino- und Carboxyl-Gruppe hätte bilden können, liegt also nicht vor.

α-m-Aminophenyl-*δ,δ*-diphenyl-fulgensäure.Darstellung durch Reduction der *m*-Nitrosäure.

Man verfährt wie bei der Reduction der isomeren *o*-Nitrosäure, jedoch mit dem Unterschied, dass die Fällung der Aminosäure durch Normalsalzsäure in heisser Lösung vorzunehmen ist. Hierbei entsteht ein schwach gelber Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit in Form sehr feiner Nadeln zu Boden setzt. Fügt man die Salzsäure zur kalten Lösung, so erhält man ein amorphes Product, das nur unter erheblichen Verlusten aus heissem Alkohol unter Zusatz des mehrfachen Volumens heissen Wassers umkrystallisirt werden kann. Die heiss gefällte Säure ist analysenrein. Ausbeute 60 pCt. Schwach gelbe, monokline Prismen mit einem Stich in's Grüne. Sie schmelzen bei 224° unter Zersetzung und Rothfärbung.

0.1744 g Sbst.: 0.4783 g CO₂, 0.0796 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 0.4322 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.2628 g Sbst.: 8.8 ccm N (20.5°, 754 mm).

C₂₁H₁₉NO₄. Ber. C 74.80, H 4.94, N 3.63.
Gef. » 74.80, 74.60, » 5.07, 4.94, » 3.82.

Piperidinsalz, C₂₄H₁₉NO₄(C₅H₁₁N)₂. Die mit Piperidin versetzte, absolut alkoholische Lösung der Aminosäure scheidet auf Zusatz von absolutem Aether nach kurzer Zeit lange, schmutzig gelbe Nadeln ab, die bei 177--178° unter Zersetzung schmelzen.

0.1931 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 721 mm).

C₂₄H₁₉NO₄(C₅H₁₁N)₂. Ber. N 7.58. Gef. N 7.47.

Die *m*-Aminosäure löst sich, wie die Nitrosäuren, beim Kochen mit Acetylchlorid mit rother Farbe und unter Chlorwasserstoffentwicklung auf. Nach dem Eindunsten der Reactionsflüssigkeit im trocknen Luftstrom bleibt eine rothe Masse zurück, die aus ihrer ätherischen Lösung in feinen, gelben, bei 215° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Substanz ist vollkommen neutral. Ihre Analyse lieferte Zahlen, die nur leidlich auf eine Formel C₂₆H₁₉NO₄ passten (Acetylderivat des *m*-Aminofulgensäureanhydrides).

α-p-Aminophenyl-*δ,δ*-diphenyl-fulgensäure.Darstellung durch Reduction der *p*-Nitrosäure.

Verfahren genau das gleiche wie bei den isomeren Säuren. Auch hier thut man gut, nicht die heisse Lösung zu fällen, da sonst ein Theil der Aminosäure verharzt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Sie blieb bei allen Krystallisationsversuchen amorph; nur einmal entstand bei längerem Kochen der Lösung ihres Ammoniumsalzes eine kleine Menge krystallinischer Säure, die jedoch bei dem Versuche, sie aus Wasser umzukrystallisiren, wieder amorph wurde. Die Analysen gaben nur annähernde Werthe für die Formel C₂₄H₁₉NO₄.

Das Piperidinsalz, C₂₄H₁₉NO₄(C₅H₁₁N)₂, schied sich aus der mit Piperidin versetzten alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz von Aether in grossen, dunkelgelben Krystallen ab, die bei 182—183° unter Zersetzung schmolzen.

0.2282 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 15.65 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{24}H_{19}NO_4(C_5H_{11}N)_2$. Ber. N 7.58. Gef. N 7.95.

Das Kupfersalz, $C_{24}H_{17}NO_4Cu$, ein hellbrauner, amorpher Niederschlag, entsteht beim Versetzen der Ammoniumsalzlösung mit Kupferacetat.

0.0510 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0091 g CuO. — 0.1253 g Sbst.: 0.0223 g CuO.

$C_{24}H_{17}NO_4Cu$. Ber. Cu 14.13. Gef. Cu 14.24, 14.20.

711. T. S. Patterson: Ueber eine vermeintliche Beziehung zwischen Molekulargrösse und Drehungsvermögen in Lösungen.

(Eingegangen am 13. November 1905; mitgetheilt in der Sitzung am 27. November von Hrn. W. A. Roth.)

In dem anfangs Februar veröffentlichten zusammenfassenden Vortrage des Hrn. P. Walden: »Ueber das Drehungsvermögen optisch-activer Körper¹⁾« ist eine erhebliche Menge neuen experimentellen Materials enthalten, das den Einfluss von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen activer Verbindungen, wie auch den Associationsgrad der activen Substanzen in den verschiedenen Solventien betrifft. Die auf diesem Wege von Walden mitgetheilten Resultate nehmen naturgemäss dem weiteren Inhalt des Vortrages gegenüber eine gewisse Sonderstellung ein und sind deshalb meines Erachtens der Kritik ebenso unterworfen, als wenn sie in einer gewöhnlichen Abhandlung veröffentlicht worden wären.

Ich fühle mich nun aus zwei Gründen veranlasst, an dieser Stelle einige Bemerkungen in Bezug auf die in Rede stehenden Resultate zu machen: Einerseits scheint es mir, als ob einige der Schlussfolgerungen Walden's sich auf noch ungenügende experimentelle Daten stützen, und dann befürchte ich, dass diese Schlussfolgerungen, lediglich weil sie in einem »zusammenfassenden Vortrage« veröffentlicht wurden, für manchen Leser eine so grosse Bedeutung und ein solches Gewicht gewinnen könnten, als wenn sie auf Grund von definitiv festgestellten Thatsachen gezogen und nicht — wie es mir scheint — ausschliesslich auf Theorien von zweifelhaftem Werth aufgebaut wären.

Auf S. 385—388 seiner Veröffentlichung bringt Walden für eine grössere Zahl von Estern, die in verschiedenen Solventien gelöst wurden, tabellarisch zusammengestelltes Zahlenmaterial, aus welchem er (S. 389) unter anderem folgende Schlussfolgerungen zieht:

»3. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der osmotisch ermittelten Molekulargrösse des gelösten activen Körpers und seiner Drehungsgrösse in dem betreffenden Solvens.

¹⁾ Diese Berichte 38, 345 [1905].