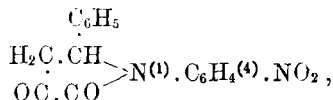


*m*-Nitroanilin langsam zersetzt. Irgend ein anderes charakterisierbares Reaktionsprodukt ließ sich neben ihr nicht auffinden.

c) Benzaldehyd, Brenztraubensäure und *p*-Nitro-anilin.

Benzaldehyd (2.2 g), Brenztraubensäure (1.8 g) und *p*-Nitroanilin vereinigen sich, wenn man sie in Alkohol (ca. 50 ccm) löst und einige Stunden erwärmt, zu *α*-Phenyl-*N*-[*p*-nitrophenyl]-*α'*, *β'*-diketopyrrolidin,



das zum Teil schon während der Reaktion, vollständig beim Erkalten auskrystallisiert und durch Umlösen aus Alkohol oder Essigsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 188—189° erhalten wird.

0.1506 g Sbst.: 0.3570 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.1696 g Sbst.: 14.7 ccm N (20°, 738 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.83, H 4.07, N 9.48.

Gef. » 64.73, » 4.12, » 9.62.

In Eisessig oder Ameisensäure (spez. Gew. 1.22) ging dagegen die Kondensation sogleich weiter; es bildete sich das *p*-Nitranyl obiger Verbindung, das kaum löslich in Alkohol, Toluol, Eisessig und Essigester ist, dagegen von Chloroform und Aceton ziemlich reichlich aufgenommen wird. Es krystallisiert aus Chloroform + Alkohol in gelben, glänzenden Nadelchen und schmilzt unter Dunkelfärbung und Zersetzung bei 220—221°.

### 607. J. Herzig und K. Klimosch: Über die beiden isomeren Monoalkyläther des Euxanthons.

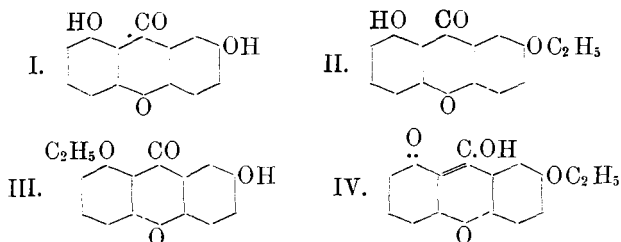
(Eingegangen am 3. November 1908.)

Mit Rücksicht auf einige in der letzten Zeit erschienene Publikationen halten wir es für angezeigt, einige Tatsachen aus einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit über obiges Thema schon jetzt mitzuteilen.

Beim Euxanthon (I) ist es Herzig<sup>1)</sup> gelungen, zwei isomere Monoäthyläther darzustellen, einen gelben, in Alkalien unlöslichen (II) und einen weißen, in Alkalien leicht löslichen (III). Bei den Methyl-

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **12**, 101 [1891].

äthern sind bald darauf von Graebe und Aders<sup>1)</sup> die gleichen Verhältnisse konstatiert worden. Schon im Jahre 1891 ist dem Äther II von Herzig eine chinoide Struktur zugesprochen worden, etwa nach (IV):



Über die Farbe der alkalischen Lösung der weißen Äther vom Typus III ist weder bei Herzig, noch bei Graebe und Aders etwas angegeben. Auf Grund neuer Beobachtungen können wir aber konstatieren, daß diese Äther sich in verdünnter Lange mit intensiv gelber Farbe lösen. Es läßt sich auch ein Kaliumsalz von intensiv gelber Farbe isolieren. Die wäßrige Lösung dieses Salzes ist ziemlich beständig, erst bei dreimaligem Umkrystallisieren war eine hydrolytische Spaltung wahrnehmbar, indem sich die Lösung trübte. Selbst in diesem Stadium zeigte das isolierte Kaliumsalz nur eine Differenz von ca. 2 % Kalium gegen die geforderten Werte.

0.3870 g Sbst. (100° getrocknet): 0.0957 g  $K_2SO_4$ .

$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OK)$ . Ber. K 13.24. Gef. K 11.18.

Unter diesen Umständen kann man natürlich analytisch nicht entscheiden, ob das Salz normal zusammengesetzt oder durch Addition von Kalilauge entstanden ist. Sicher ist aber, daß es mit Jodalkyl oder Dimethylsulfat weißen Diäther liefert und schon mit Kohlensäure den weißen Monoäther regeneriert.

Bemerkenswert ist ferner, daß die gelbe, alkalische Lösung durch Hinzufügen von Zinkstaub bis jetzt nicht entfärbt werden konnte.

Der Bildung des Kaliumsalzes entsprechend entstehen aber auch farbige Verbindungen mit Säuren. Sowohl in Schwefelsäure als auch in Salzsäure löst sich der weiße Monoäther intensiv gelb auf. Die salzsaure Lösung scheidet beim Erkalten orangegelbe Nadeln aus, welche sich mit Salzsäure waschen lassen. Dieselbe Verbindung erhält man durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die Lösung des Äthers in Eisessig. Auch hier muß mit Salzsäure oder mit an Salz-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **318**, 365 [1901].

säure gesättigtem Eisessig gewaschen werden. Beim Trocknen an der Luft dunstet die Salzsäure ab, die Krystalle werden nach und nach weiß und stellen nach 24—48 Stunden den reinen, weißen Monoäther dar. Bei 100° geht der Übergang in den weißen Monoäther fast momentan vor sich. Ebenso spielt sich natürlich die Zersetzung mit Wasser spontan ab.

Beim Versetzen des Chlorhydrats mit einer konzentrierten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure bildet sich ein in gelben Nadeln kristallisierendes Doppelsalz, welches in konzentrierter Salzsäure unlöslich ist. Die Substanz wird abgesaugt und so lange mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, bis das Filtrat kein Zinn mehr enthält. Die Verbindung kann bei 100° bis zur Konstanz getrocknet werden, zersetzt sich aber mit Wasser schon in der Kälte quantitativ in Salzsäure, Zinnsäure und den weißen Monoäther. Mit Hilfe dieser Zersetzung ist auch die Analyse bewerkstelligt worden, nur haben wir wegen der besseren Filtration zum Schluß auf dem Wasserbad etwas erwärmt. Die erkaltete Lösung wurde filtriert und im Filtrat die Salzsäure quantitativ bestimmt, während der Niederschlag geglüht reines SnO<sub>2</sub> geliefert hat. Durch Extraktion des Niederschlages mit Alkohol konnten wir andererseits den weißen Monoäther darstellen, während die Zinnsäure ungelöst blieb.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz zeigte ein Stannisalz an.

0.4403 g Sbst.: 0.4427 g AgCl, 0.0798 g SnO<sub>2</sub>. — 0.3440 g Sbst.: 0.0618 g SnO<sub>2</sub> (Sbst. von einer zweiten Darstellung).

2[C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>.HCl]SnCl<sub>4</sub>. Ber. Cl 25.16, Sn 14.02.

Gef. » 24.84, » 14.27, 14.12.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung stimmt mit der ähnlicher Stannisalze überein<sup>1)</sup>.

Die Lösungen von Stannochlorid waren nicht frisch bereitet und konnten daher bedeutende Mengen an Stannichlorid enthalten. Die Verbindung entsteht übrigens auch mit Stannichlorid, aber wir haben ein Produkt dieser Darstellungsweise bisher der Analyse nicht unterworfen.

Was die gelben Monoäther vom Typus II oder IV anlangt, so ist in Bezug auf das Verhalten gegen Kali den früheren Beobachtungen von Herzig, sowie Graebe und Aders nichts hinzuzufügen. Die Kaliumverbindung ist gegen Alkohol und namentlich gegen Wasser sehr unbeständig. Aber auch Verbindungen mit Säuren konnten wir

<sup>1)</sup> A. G. Green u. P. E. King, diese Berichte 41, 3438 [1908].

bisher nicht konstatieren, allerdings gestaltet sich diese Untersuchung wegen der gelben Farbe der Substanz selbst sehr schwierig.

Die Untersuchung wird übrigens fortgesetzt; eine Reihe anderer sehr merkwürdiger Beobachtungen, sowie die theoretischen Schlußfolgerungen sollen später mitgeteilt werden.

Wien. I. Chem. Univ.-Labor.

### 608. J. Mai: Gasometrische Arbeiten nach dem V. Meyerschen Dampfdichte-Prinzip.

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Die in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> angeführten, zum großen Teil günstigen Resultate ermunterten zu weiterem Arbeiten auf diesem Gebiete und erweckten die Hoffnung, daß die Methode auch praktischer Verwertung fähig werden und zum mindesten wegen der prompten Ausführbarkeit für die Technik Bedeutung erlangen könnte. Von diesem letzteren Gesichtspunkte aus mußten die äußeren Handhabungen unbedingt noch vereinfacht und die Fehlerquellen auf ein Minimum reduziert werden.

#### Die Erhitzung.

Zur Gewinnung konstanter Temperaturen wurde auch ferner der Dampf unzersetzt siedender Flüssigkeiten verwendet, nämlich Wasser, Toluol, Amylacetat und Anilin. Statt des Amylacetats, welches sich bei längerem Kochen doch etwas verändert, griff man später zum Xylol, dessen Handelsprodukt zuerst fraktioniert wurde. Selbstredend ist das reine *m*-Xylol vorzuziehen. Um das lästige Stoßen, namentlich bei Wasser, zu verhüten, wurde dünner Platin- oder Eisendraht hineingegeben. Außerdem wurde bei den Versuchen von E. Uetrecht ein Thermoregulator in den Dampf gebracht und ein Gasdruckregulator eingeschaltet.

Die in der nächsten Abhandlung angegebenen Resultate sind recht befriedigend. Trotzdem habe ich diese doch etwas komplizierte Arbeitsweise wieder verlassen und schließlich folgenden einfachen Ausweg gefunden. Anstatt des schwer zu regulierenden Rückflusses wurde die Birne in den Dampf in die Nähe des Abflußrohres gebracht und die Flüssigkeit langsam, stetig abdestilliert. Es genügt, wenn pro Sekunde 1—2 Tropfen übergehen. Die Kondensation des

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 4229 [1902].