

farbloses Öl zurück, das erst nach monatelangem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Schmp. 39°. Zur Analyse brachten wir statt der äußerst hygroskopischen und empfindlichen Säure das in kaltem Wasser schwerlösliche Silbersalz, welches aus der mit Ammoniak beinahe neutralisierten Lösung durch Silbernitrat in der Kälte gefällt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Erwärmt, färbt es sich schwarz. Bei 148° Zersetzung unter Aufschäumen.

0.2231 g Sbst.: 0.1024 g Ag. — 0.2320 g Sbst.: 12.58 ccm N (22.3°, 755 mm).

$C_6H_8O_2NAg$. Ber. N 6.00, Ag 46.12.

Gef. » 6.09, » 45.90.

664. Gustav Heller: Zur Abwehr.

(Kritische Bemerkungen zur Abhandlung von J. Ostromisslensky: Über die Einwirkung von Dichlor-essigsäure auf Anilin und seine Homologen).

[Mitteil. aus dem Labor. f. Angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 10. November 1908.)

Hr. Ostromisslensky hat vor einiger Zeit¹⁾ meine Untersuchung²⁾ über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf aromatische Basen zum Gegenstand eigener, unter veränderten Bedingungen angestellter Experimentaluntersuchungen gemacht und kam zu dem Schlusse, daß meine Erklärung der in Betracht kommenden Reaktionen nicht richtig sei. Seine Anschauung läuft darauf hinaus, daß die primären Reaktionsprodukte zwischen Dichloressigsäure und den Basen sich in der Weise umformen, daß sich entweder halbseitig umgelagerte Substanzen oder *p*- beziehungsweise *o*-Amidomethanbasen bilden, von denen die letzteren dann einer weiteren Kondensation unter Bildung von Oxindol- und Isatinderivaten anheimfallen. Ich hatte schon Gelegenheit darauf hinzuweisen³⁾, daß Hrn. Ostromisslenskys Versuche für den von mir behandelten Gegenstand bedeutungslos sind, da sie bei Gegenwart von Salzsäure verlaufen, wobei der von ihm bevorzugte Reaktionsverlauf infolge zahlreicher Analogien keine auffällige Erscheinung ist. In zwei neueren Abhandlungen⁴⁾ kommt Hr. Ostromisslensky auf das Thema zurück, wählt wieder die gleichen Versuchsbedingungen, kommt zu den entsprechenden Resultaten und behauptet, es sei jetzt in allen

1) Diese Berichte **40**, 4972 [1907].

2) Ann. d. Chem. **332**, 247.

3) Ann. d. Chem. **358**, 372.

4) Diese Berichte **41**, 3019, 3029 [1908].

Fällen erwiesen, das seine Interpretation die richtige sei. Diese Logik ist mir unverständlich. Ich brauche Hrn. Ostromisslensky nur entgegen zu halten, daß ich bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin in essigsaurer Lösung zwei Säuren erhalten habe, von denen ich wahrscheinlich machen konnte, daß sie Diamidostilbendicarbonsäuren seien, eine Reaktion, die ich in den Annalen eingehend erörtert habe. Wie will er denn hier seine Erklärung aufrecht erhalten? Unter den von ihm gewählten Bedingungen erhält er mit denselben Agenzien eine Substanz, die er als *p,p*-Diamidodiphenylessigsäure bezeichnet und eine zweite Verbindung derselben Zusammensetzung, die »einen eigentümlichen Fall einer chemisch isomeren Modifikation« vorstellen soll. (Welcher Art diese Isomerie sein kann, ist nicht recht ersichtlich.) Der Umstand, daß die Säuren gelb sein sollen, kann vielleicht beim Leser den Gedanken wachrufen, daß diese Substanzen mit den von mir erhaltenen identisch seien, daß meine Beschreibung ungenau und die des Hrn. Ostromisslensky die exakte Fassung meiner Versuche darstelle. In Wirklichkeit sind sie aber ganz verschieden. Also auch das jetzt beigebrachte Tatsachenmaterial berührt das von mir behandelte Thema kaum und ist nicht geeignet, meine Theorie auch nur im geringsten zu entkräften.

Immerhin würde man den Versuchen von Hrn. Ostromisslensky einiges Interesse entgegen bringen, wenn sie nicht experimentelle Verstöße größter Art enthielten. Ich beschränke mich zunächst auf die Erwähnung folgender Fälle.

Nach der in seiner ersten Abhandlung gegebenen Vorschrift soll das mit Alkohol aufgenommene Reaktionsprodukt von Dichloressigsäure und Anilin mit Wasser versetzt werden, worauf sich Phenylimesatin abscheidet; neuerdings findet Hr. Ostromisslensky dann, daß die alkoholische Lösung beim Stehen eine gelbe, alkoholhaltige Säure abscheidet, die nach dem Trocknen bis 98° für die Formel der Diamidosäure genau stimmende Zahlen liefert. In der Tat ist diese Verbindung das Hauptprodukt der Reaktion. Sie soll sich in Wasser leicht lösen, beim Trocknen aber in Wasser unlöslich werden. Zu meinem großen Erstaunen erwies sich die den Angaben genau entsprechend dargestellte Substanz als ein salzsaures Salz, das sich in der Wärme größtenteils zersetzt. Das Produkt wird später von mir in den Annalen beschrieben werden.

Das durch Fällen der erwähnten alkoholischen Lösung mit Wasser erhaltliche Phenylimesatin habe ich nicht auffinden können. Es fielen nur 0.5 g Substanz aus dem Reaktionsprodukt von 20 g Dichloressigsäure mit Anilin aus, und dieses Produkt lieferte beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nur geringe Mengen einer Verbindung, welche

die Indophenin-Reaktion zeigte krystallisiertes Isatin wurde nicht erhalten. Es trifft also auch für die von Hrn. Ostromisslensky gewählten Bedingungen bezüglich des Nebenproduktes das Gleiche zu, was ich für die Reaktion in essigsaurer Lösung gefunden habe. (Vgl. Ann. **832**, 268 Anm., letzter Absatz.)

Ferner behauptet Hr. Ostromisslensky, daß das von mir beschriebene anilglyoxylsaure Anilin nicht diese Substanz sei, sondern Dianilidoessigsäure von der Formel $(C_6H_5.NH)_2CH.CO_2H$. Er hat die Verbindung nach meinen Angaben dargestellt und das sich leicht umlagernde Produkt zunächst 5 Tage stehen lassen, bis es gelb geworden war, und hat es dann erst untersucht; er isoliert daraus Dianilidoessigsäure (in Wirklichkeit wohl unverändertes Salz) und Anilglyoxylsäure. Daß letztere gelbe, also umgelagerte Substanz identisch ist mit dem Reaktionsprodukt aus Dichloressigsäure und Anilin in essigsaurer Lösung, wird ganz übergangen. Hr. Ostromisslensky glaubt für die Formel der Dianilidoessigsäure ins Feld führen zu können, daß die Substanz leicht 1 Mol. Anilin abspaltet. Nun ist es aber eine bekannte Tatsache, daß Diphenaminbasen zwar gegen Säuren unbeständig sind, beziehungsweise davon umgelagert werden, auch findet unter dem Einflusse von Lösungsmitteln in manchen Fällen eine geringe Spaltung oder Polymerisierung statt, gegen Alkalien sind sie beständig. (Vergl. die bei Gegenwart von alkoholischem Kali in der Wärme erfolgende Bildungsweise nach Eberhardt und Walter¹⁾.) Jedenfalls ist die direkte Abspaltung eines Moleküls Anilin durch Soda in der Kälte nur mit den Eigenschaften eines Salzes in Harmonie zu bringen. Hr. stud. Aschkenasi hat auf meinen Wunsch folgende Analyse ausgeführt:

1 g anilglyoxylsaures Anilin wurde kalt in verdünnter Soda gelöst, sofort mit verdünnter Salzsäure angesäuert, diazotiert und mit R-Salz gekuppelt. Berechnet waren 1.82 g Farbstoff, gefunden 1.72 g. Derselbe erwies sich als identisch mit dem aus Anilin dargestellten.

Weitere Details müssen später an anderer Stelle erörtert werden.

¹⁾ Diese Berichte **27**, 1806, 1808 [1894].