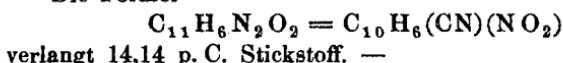


Aus diesen Cyanüren stellte ich die entsprechenden Nitroverbindungen dar. Die Nitroverbindung des α Cyanürs krystallisiert leicht aus Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 81° schmelzen und bei 74° erstarren. Die Nitroverbindung des β Cyannaphyls krystallisiert aus Alkohol in gelblich weissen Blättchen. Beide Nitroverbindungen analysirte ich nach Dumas' volumetrischer Methode und erhielt folgende Zahlen:

I. 0,611 Grm. α Nitrocyannaphyl gaben bei 14° und 0,76 Bar. 74 c. c.
 $= 0,088$ Grm. $= 14,4$ p. C. Stickstoff.

II. 0,531 Grm. β Nitrocyannaphyl gaben bei 14° und 0,76 Bar. 65 c. c.
 $= 0,077$ Grm. $= 14,5$ p. C. Stickstoff.

Die Formel

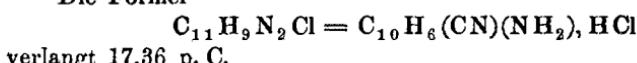


Aus der Nitroverbindung des α Cyannaphyls erhielt ich durch Reduction die entsprechende Amidobase. Ich habe sie nur in flüssigem Zustande beobachtet, wahrscheinlich ist sie aber ein fester Körper. Ihre Darstellung bietet einige Schwierigkeiten, da die Verbindung leicht zersetzbar ist.

Bisher bin ich nur im Stande gewesen, das salzaure Salz der neuen Base zu analysiren.

0,448 Gr.m Chlorhydrat gaben 0,077 Grm. $= 17,19$ p. C. Chlor.

Die Formel



Unvollendet wie die in dieser Notiz beschriebenen Versuche sind, so dürften sie doch hinreichen, um die oben beschriebene Verbindung als die von der Theorie angedeutete Amidobase des Cyannaphyls oder als das amidierte Naphtylnitril



zu bezeichnen, um so mehr, da die Verbindung mit starken Säuren oder Alkalien behandelt, genau dieselben Umänderungen erleidet, welche bei Körpern von analoger Constitution beobachtet worden sind.

147. W. Otto: Ueber einige Derivate des Bromanilin.

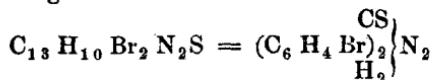
(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Aus einer umfassenderen Arbeit über die Derivate des Bromanilin, welche durch die Sommerferien auf längere Zeit unterbrochen wird, erlaube ich mir der Gesellschaft schon jetzt einige Ergebnisse mitzutheilen.

Zweifach gebromtes Diphenyl-sulfocarbamid.

Dieser Körper wurde erhalten durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von Bromanilin, dargestellt aus gebromtem Acetanilid mit Schwefelkohlenstoff. Derselbe krystallisiert aus Alkohol in langen farblosen Säulen, schmilzt bei 178°C . und erstarrt bei 154° . Ueber 200° erhitzt, beginnt er zu sublimiren. Er ist sowohl im kalten wie heißen Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol.

Zur Feststellung der Formel



wurde das Brom und der Schwefel bestimmt.

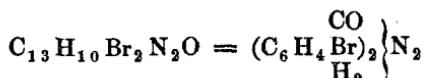
0,2455 Subst. gaben 0,2385 Bromsilber = 41,344 p. C. Brom,
0,429 - - 0,249 Bariumsulfat = 7,792 - Schwefel.

Obige Formel verlangt beziehungsweise 41,45 p. C. Brom und 8,29 p. C. Schwefel.

Zweifach gebromtes Diphenyl-carbamid.

Wird eine alkoholische Lösung von Diphenyl-sulfocarbamid längere Zeit mit Quecksilberoxyd gekocht, so tauschen Schwefel und Sauerstoff die Stellen, und es bildet sich Diphenyl-carbamid. Im Sinne dieser Reaction behandelte ich das oben beschriebene zweifach gebromte Diphenyl-sulfocarbamid, um die gebromte Sauerstoffverbindung zu erhalten. Es ist mir jedoch bis jetzt nicht gelungen, den gesuchten Körper auf diesem Wege darzustellen, indem hierbei harzartige weiche Massen entstanden, welche nicht analysirt werden konnten. Dagegen bildete sich der Körper leicht durch längeres Erhitzen von Bromanilin und Harnstoff auf $150-170^{\circ}$. Das zweifach gebromte Diphenyl-carbamid krystallisiert in kleinen regelmässigen Prismen, welche in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich sind und selbst von siedendem Alkohol nur schwer gelöst werden. Auf $220-225^{\circ}$ erhitzt, beginnt daselbe ohne vorheriges Schmelzen zu sublimiren.

Dass dem auf diese Weise dargestellten Körper in der That die Formel:



zukommt, erhellt aus der Brombestimmung.

0,35 Subst. gaben 0,3545 Bromsilber = 43,143 p. C. Brom.

Die angeführte Formel beansprucht 43,343 p. C. Brom.

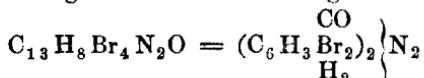
Einen eigenthümlichen Weg zur Darstellung eines zweifach gebromten Diphenyl-carbamid fand ich auf, als ich mich bemühte, grössere Mengen der zweifach gebromten Schwefelverbindung zu erhalten.

Man konnte erwarten, dass zweifach gebromtes Sulfocarbanilid schneller und einfacher durch Einwirkung von Brom auf das so leicht zu beschaffende Sulfocarbanilid zu erhalten sei. Hierbei trat jedoch eine überraschende Reaction ein, welche zu einem ganz anderen als dem vorausgesetzten Ergebniss geführt hat. Auf Zusatz von Brom trübe sich nämlich die alkoholische Lösung von Diphenyl-sulfocarbamid sofort unter Ausscheiden kleiner gelber Flocken, welche sich nach dem Abfiltriren als reiner Schwefel erwiesen, während sich aus der Lösung nach einiger Zeit Krystalle abschieden. Der so erhaltene Körper ergab sich als vollkommen schwefelfrei, enthielt aber Brom in bedeutenden Mengen. Eine Bestimmung des Broms, welche 43,476 p. C. ergab, charakterisirte den Körper als zweifach gebromtes Diphenylcarbamid. Beim Kochen mit Kalilauge wurde die Verbindung zersetzt und daraus Bromanilin zurückgebildet, indem der substituirte Harnstoff die dieser Körperklasse eigenthümliche Umbildung erleidet.

Es verdient jedoch bemerkt zu werden, dass der so erhaltene Körper in kleinen Nadeln krystallisiert, welche schon bei 215° zu sublimiren beginnen; bezüglich seiner Löslichkeit jedoch verhielt er sich ganz so wie die oben erwähnte Verbindung. Ob nun dieses zweifach gebromte Diphenylcarbamid ein isomeres, oder das theilweise verschiedene Verhalten auf anhängende Spuren der Bibromverbindung zurückzuführen ist, worauf allerdings der bei der Brombestimmung erhaltene kleine Ueberschuss fast schliessen lässt, habe ich bis jetzt noch nicht feststellen können.

Vierfach gebromtes Diphenyl-carbamid.

Behandelt man eine alkoholische Lösung von Diphenyl-sulfocarbamid mit Brom im zugeschmolzenen Rohre bei 100°C., so erhält man das vierfach gebromte Diphenyl-carbamid, welches in weissen seiden-glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert, sich ebenso schwer wie die zweifach gebromte Verbindung löst und auf 230—235° erhitzt, ohne zu schmelzen, sublimirt. Die Brombestimmung beweist, dass hier die vierfach gebromte sauerstoffhaltige Verbindung



vorliegt.

0,2805 Subst. gaben 0,399 Bromsilber = 60,535 p. C. Brom.

Obige Formel verlangt 60,60 p. C. Brom.

Um zu sehen, ob das Ausscheiden von Schwefel, während Sauerstoff an dessen Stelle tritt, als eine allgemeine Reaction angesehen werden kann, behandelte ich eine Lösung von Sulfocarbotolidid mit Brom. Während, wie oben erwähnt, bei dem Sulfocarbanilid Schwefel als solcher herausfiel, wurde derselbe in der Toluylreihe zu Schwefelsäure oxydiert, welche in sehr bedeutenden Mengen in der Lösung ent-

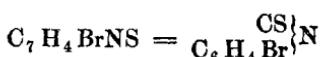
halten war. Diese Verschiedenheit muss aber offenbar durch die ungleichen Mengen zugesetzten Broms bedingt sein.

Gebromtes Phenylsenföl.

Man erhält diese Verbindung leicht durch Destillation von zweifach gebromtem Diphenyl-sulfocarbamid mit Phosphorsäureanhydrid. Sie krystallisiert in farblosen, sternförmig vereinten Nadeln von auffallend anisähnlichem Geruch, welche bei 60°C. schmelzen und bei 48° erstarrten. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

0,326 Subst. gaben 0,2865 Bromsilber = 37,392 p. C. Brom.

Die Formel



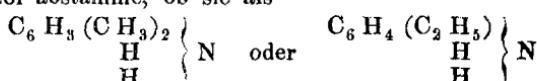
verlangt 37,383 p. C. Brom.

148. A. W. Hofmann und C. A. Martius: Ueber isomere Xylidine.

Aus einer eingehenderen Untersuchung über die Natur der farberzeugenden aromatischen Basen, welche wir gemeinschaftlich unternommen haben, theilen wir der Gesellschaft schon heute ein Ergebniss mit, welches uns nicht ohne Interesse scheint. Wir haben, indem wir die höher siedenden Anilinöle des Handels im grossen Maassstabe einer fractionirten Destillation und die einzelnen Fractionen in der Form von Salzen weiteren Scheidungsprozessen unterwarfen, eine Reihe von Producten erhalten, von denen sich einige bereits als chemisch reine Körper charakterisiren.

Unter diesen befindet sich zumal eine nicht unerhebliche Menge von völlig reinem, constant bei 212° siedendem Xylidin, welches, wie der Eine von uns in einer früheren Notiz*) bereits berichtet hat, weder für sich allein noch mit Toluidin gemischt bei der Behandlung mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln rothen Farbstoff liefert, sich aber unter Mitwirkung von reinem Anilin alsbald in ein prachtvolles Carmoisin verwandelt.

Was ist die chemische Structur dieses farbegebenden Xylidins? Indem wir die weiter abliegende Frage nach Isomerien feinster Zusitzung zur Seite liegen lassen, scheint es vor allem interessant zu erfahren, ob die farbegebende Base von einem methylirten oder äthylierten Benzol abstamme, ob sie als



betrachtet werden müsse.

*) Hofmann, Berichte II. S. 378.