

gelang aus dem Harnindican freies Indoxyl mit allen Eigenschaften des synthetischen darzustellen. Hr. Prof. v. Voit hatte die Güte einen Hund mit Indol füttern zu lassen und mir den Harn zur Verfügung zu stellen. Das nach Baumann und Brieger's Vorschrift daraus dargestellte indoxylschwefelsaure Kali wurde mit concentrirter Salzsäure erwärmt, wobei es sich roth färbte. Die verdünnte Lösung zeigte alle Reaktionen des Indoxyls, indem sich daraus auf Zusatz von Eisenchlorid schon in der Kälte Indigblau abscheidet. Dasselbe findet statt, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch macht, während auf Zusatz von Isatin und Soda Indirubin entsteht. Das Oel, welches Baumann und Brieger l. c., sowie Baumann und Tie-
mann ¹⁾ bei der Behandlung von indoxylschwefelsaurem Kali mit Säuren sich abscheiden sahen, ist in der That freies Indoxyl gewesen, wobei ich noch bemerken möchte, dass dieser Körper zwar sehr ver-
änderlich ist, aber doch nicht in so hohem Grade, dass es nicht leicht gelänge, sich durch Behandlung des indoxylschwefelsauren Kalis mit concentrirten Säuren fast reine Lösungen dieser Substanz herzustellen, welche durch die Ammoniak- und Isatinreaktion mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

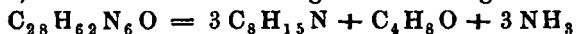
Eine Fortsetzung dieser Abhandlung wird, wie oben bemerkt, in einem der nächsten Hefte erscheinen, und ich möchte mir eine eingehendere Discussion der so eben mitgetheilten Thatsachen bis zu diesem Zeitpunkte vorbehalten.

Hrn. Dr. P. Friedländer, welcher mich bei dieser Untersuchung auf das eifrigste und erfolgreichste unterstützt hat, sage ich meinen herzlichsten Dank.

321. A. Lipp: Ueber ein Hydramid der Fettreihe (Triisobutyliden-diamin).

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit ²⁾ machte ich die Mittheilung, dass bei der trocknen Destillation der Ammoniakverbindung des Isobutylaldehyds neben Ammoniak und Isobutylaldehyd eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N$ entsteht. Ein genaueres Studium dieses Vorganges, den ich früher durch folgende Gleichung ausdrückte:

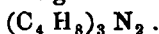


hat nun ergeben, dass er in zwei Phasen verläuft. Wenn man die

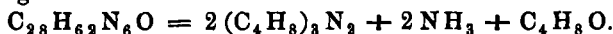
¹⁾ Diese Berichte XII, 1098, 1192; XIII, 408.

²⁾ Diese Berichte XIII, 905 und Ann. Chem. Pharm. 205, 1.

Krystalle des Oxyheptaisobutylidenamins einer raschen Destillation unterwirft, so entweicht Ammoniak und es destillirt Isobutylaldehyd über, indem die Temperatur rasch auf 150° steigt und als Rückstand bleibt eine farblose, ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung



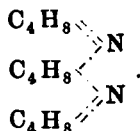
Die hierbei stattfindende Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:



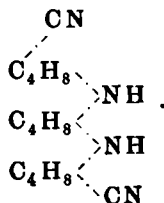
Die Verbindung $(C_4H_8)_3N_2$ ist in Wasser fast unlöslich, erteilt demselben aber schwach alkalische Reaktion; in Alkohol und Aether löst sie sich leicht. Rasch erhitzt, destillirt sie fast ohne Zersetzung, bei langsamem Erhitzen findet Ammoniakabspaltung statt. Von Alkalilaugen wird sie selbst beim Kochen nicht verändert; Säuren lösen sie unter sofortiger Zersetzung in Isobutylaldehyd und das betreffende Ammoniaksalz, z. B.



Diese Zersetzung verläuft quantitativ, so dass keinerlei Nebenprodukte entstehen. In der Art der Zusammensetzung und im chemischen Verhalten stellt sich diese neue Verbindung dem Hydrobenzamid an die Seite; sie dürfte das erste Beispiel eines wahren Hydramids der Fettreihe sein¹⁾ und es kommt ihr wohl auch eine entsprechende Constitution zu, wie den Hydramiden der aromatischen Reihe, nämlich



Es ist mir auch gelungen, durch Addition von 2 Molekülen Cyanwasserstoff ein ähnliches Diimidodinitril darzustellen, wie dies zuerst Erlenmeyer und Schöffelen²⁾ aus dem Anishydramid und neuerdings Plöchl³⁾ aus dem Hydrobenzamid erhielten, dessen Zusammensetzung durch folgende Formel auszudrücken ist:

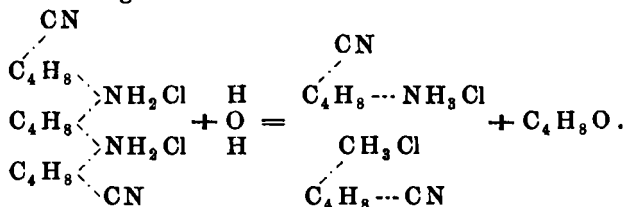


¹⁾ Das Hexamethylenamin ist zwar ebenfalls durch vollständige Anhydrisirung von Ammoniak und Aldehyd entstanden, aber nach seinen chemischen Eigenschaften kann es nicht in die Klasse der Hydramide gestellt werden.

²⁾ Sitzungsberichte der Akad. der Wissenschaften zu München 1877, Heft 2 und diese Berichte XI, 149.

³⁾ Diese Berichte XIII, 2118.

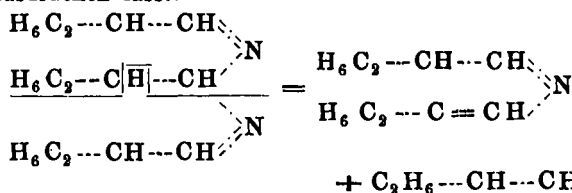
Zwar ist, seiner leichten Zersetzbarkeit wegen, das freie Diimidodinitril schwer rein zu erhalten, dagegen lässt sich ohne Mühe sein salzsaures Salz gewinnen. Löst man nämlich das Hydramid in trockenem Aether und setzt die berechnete Menge absoluter Blausäure hinzu, so findet geringe Erwärmung statt; kühlt man hierauf mit Eiswasser und leitet trocknes Salzsäuregas ein, so fällt eine weisse, kristallinische Verbindung aus, die das reine, zweifach salzsaure Diimidodinitril darstellt. In Aether ist es unlöslich, löst sich aber leicht in absolutem Alkohol. Von Wasser wird es in der Kälte schon in salzsaures Amidoisovaleronitril und Isobutylaldehyd zersetzt, entsprechend folgender Gleichung:



Das Hydrobenzamid und seine Homologen gehen bekanntlich beim Erhitzen für sich durch eine eigenthümliche, noch nicht aufgeklärte Umlagerung in isomere Basen über. Anders verhält sich hierin das Triisobutylidendiamin. Wird dasselbe am aufsteigenden Kühler längere Zeit auf 140—145° erhitzt, so entweicht Ammoniak und nach etwa zweistündigem Kochen geht beim Destilliren der grösste Theil bei 145—147° über.

Das Destillat hat die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ und ist die Verbindung, welche ich zuerst als Zersetzungsprodukt des Oxyheptaisobutylidenamins erhielt.

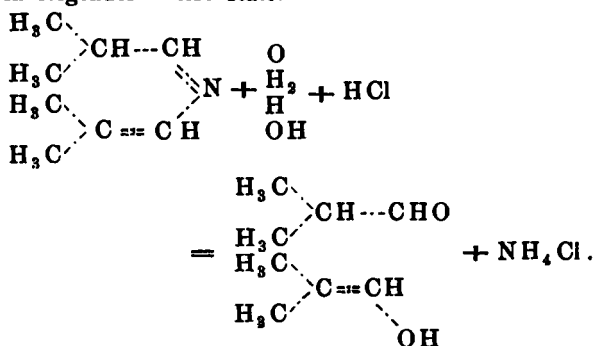
Es findet dabei ein Prozess statt, der sich wohl in folgender Weise ausdrücken lässt:



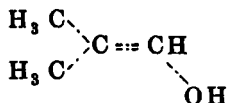
Letztere Verbindung erleidet dann unter Bildung einer dickflüssigen, bis jetzt nicht genauer untersuchten Masse weitere Zersetzung.

Es ist hiernach verständlich, warum das Oxyheptaisobutylidenamin bei langsamer Destillation fast nur $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ und sehr wenig Hydramid bildet.

Die Verbindung $C_8H_{15}N$, welche eine entsprechende, empirische Zusammensetzung wie Lubavins¹⁾ Valeridin besitzt, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei $145 - 147^\circ$ siedet. In Wasser ist sie fast unlöslich, ertheilt demselben aber alkalische Reaktion; in Alkohol und Aether löst sie sich sehr leicht. Beim Kochen mit Kalilauge ist keine Veränderung zu bemerken; beim Behandeln mit Säuren löst sie sich sehr leicht, wird aber dabei fast ebenso rasch wie das Hydramid in Isobutylaldehyd und das betreffende Ammoniaksalz zersetzt. Wahrscheinlich findet diese Zersetzung in folgender Weise statt:



Die Verbindung



ist aber nicht beständig und lagert sich wie Vinylalkohol in den betreffenden Aldehyd um, indem sich das Wasserstoffatom des Hydroxyls vom Sauerstoffatom losreißt und zum nächsten Kohlenstoffatom wandert.

Nach diesen Auseinandersetzungen würde in der Verbindung $C_8H_{15}N$ eine doppelte Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen vorhanden sein und es müsste sich daher Brom direkt damit vereinigen lassen. Löst man die Verbindung in trockenem Schwefelkohlenstoff, kühlt mit Eiswasser und lässt Brom zufließen, so wird dieses begierig verschluckt, bis auf 1 Molekulargewicht $C_8H_{15}N$ 1 Molekulargewicht Brom zugesetzt ist. Lässt man hierauf die von einer geringen, gelatinösen Abscheidung getrennte Lösung im Paraffinexsiccator verdunsten, so erhält man prismatische Krystalle, die aber ungeheuer empfindlich gegen Feuchtigkeit sind, so dass es kaum möglich ist, sie ganz rein darzustellen. Einige Brombestimmungen gaben aber Resultate, welche auf die Formel $C_8H_{15}Br_2N$ stimmen; es hat also jedenfalls Addition stattgefunden. Durch Wasser zersetzt sich das Bromür in Brom-

¹⁾ Diese Berichte IV, 976.

ammonium und ein braungefärbtes, schweres, bromhaltiges Oel, welches ungemein stechend riecht.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sowohl die Verbindung $C_8H_{15}N$, als auch das Hydramid bei 10–15stündigem Erhitzen auf 250–270° neben grossen Mengen eines braunen Harzes ein schwach gelbgefärbtes, alkalisch reagirendes Oel von eigenthümlichem Geruch liefert. Nebenbei bildet sich ein ammoniakalisch riechendes Gas, das beim Oeffnen der Einschmelzröhre entweicht und mit leuchtender Flamme brennt. Wird die ölige Basis in trockenem Aether gelöst und trocknes Salzsäuregas eingeleitet, so fällt ein weisses Salz aus, das perlgänzende Blättchen darstellt, aber an der Luft rasch zerfliesst. Eine genauere Untersuchung dieser Basis ist wegen der geringen Menge, in welcher sie selbst bei lang fortgesetztem Erhitzen entsteht, sehr erschwert.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, den 22. Juli 1881.

322. Ludwig Roser: Synthese von Ketonsäuren. Ueber die Paratolnylcarbonsäure.

(Eingegangen am 24. Juli; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit brachte ich eine Mittheilung über eine neue Synthese von Ketonsäuren.¹⁾ Von den dort angeführten Säuren, die durch Einwirkung von Chloroxalsäureamyläther auf aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorzink dargestellt wurden, und von denen ich damals nur ganz geringe Mengen erhalten konnte, habe ich nun die aus Toluol und dem Chlorid erhaltene Toluyldcarbonsäure in grösserer Menge darstellen können und untersucht.

Zu der Darstellung²⁾ des Chloroxalsäureamyläthers habe ich noch zu bemerken, dass durch Durchleiten eines trocknen Kohlensäurestromes während der Destillation das Phosphoroxychlorid völlig entfernt werden konnte.

Zu einem Gemische von 50 g des Chloroxalsäureamyläthers und 60 g reinen Toluols wurden in einem Zeitraum von $\frac{1}{2}$ Stunde 35 g Aluminiumchlorid gegeben, dann noch 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung nur noch schwach war. Nach dem Eingiessen der dicken Flüssigkeit in gut gekühltes Wasser wurde das aufschwimmende Oel abgehoben, einigemal mit salzsaurem Wasser ausgeschüttelt und dann gleich destillirt. Nachdem etwas

¹⁾ L. Roser, diese Berichte XIV, 940.

²⁾ Ebendasselbat.