

ständigen Abscheidung bedürfen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol nehmen sie die Form langer, weisser, haarfeiner Nadeln von prächtigem Seidenglanz an, welche bei 265—266° schmelzen. Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak verwandeln sie sich in ein in weissen Nadeln krystallisirendes Imid, das sich unzersetzt in Alkalien löst und durch Säuren wieder ausgeschieden wird. Mit Resorcin erhitzt, geben sie Fluoresceinreaction genau wie Phtalsäure.

Löst man sie in Natronlauge und setzt zu der genau neutralisirten Flüssigkeit Chlorbaryum, so fällt — wenn die Lösung nicht zu verdünnt war — ein schwer lösliches Baryumsalz nieder, welches aus siedendem Wasser umkrystallisirt in silberweissen, glänzenden Blättchen erhalten wird, deren Formel $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix} COO \\ COO \end{smallmatrix}>Ba + H_2O$ entspricht.

Die angeführten Eigenschaften charakterisiren die aus Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt 215° erhaltene Peri-Naphtalindicarbon-säure unzweifelhaft als Naphtalsäure.

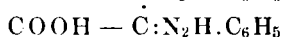
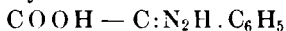
Zum Ueberfluss haben wir den Krystallwassergehalt im Baryum-salz und den Stickstoff im Imid bestimmt:

Ber. für $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix} COO \\ COO \end{smallmatrix}>Ba + H_2O$	Gefunden
H_2O 4.87	4.39 pCt.
Ber. für $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}>NH$	Gefunden
N 7.11	7.6 pCt.

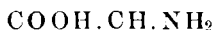
59. Julius Tafel: Ueber die Reduction der Diphenylhydrazindioxyweinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 28. Januar.)

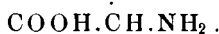
In dem Diphenylhydrazinderivate der Dioxyweinsäure¹⁾:



lassen sich successive beide Hydrazingruppen reduciren und man gelangt neben Anilin zu Substanzen, denen ihrer Bildung gemäss folgende Formeln zukommen:



und



¹⁾ Diese Berichte XIX. Ref. 74.

Während der erste dieser beiden Körper, welcher als ein Phenylhydrazinamidoderivat der Oxalessigsäure¹⁾ aufgefasst werden kann, weniger specielles Interesse beansprucht, war eine neue Gewinnungsweise und Untersuchung des letzteren, der Diamidobernsteinsäure, schon deshalb wünschenswerth, weil dieselbe vor ca. sechs Jahren von zwei Forschern auf wenig verschiedenen Wegen dargestellt, aber völlig verschieden beschrieben worden ist, ohne dass bisher eine genügende Aufklärung dieser Differenzen erfolgt wäre.

Die Diamidobernsteinsäure aus Dioxyweinsäure stimmt in allen Eigenschaften mit der von Theodor Lehrfeld²⁾ beschriebenen Verbindung überein, welche derselbe aus Bibrombernsteinsäure und Ammoniak erhielt und ist ganz verschieden von dem Körper, welchen Claus und Helpenstein³⁾ durch Verseifung des Einwirkungsproductes von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäureester dargestellt haben.

Claus hat später in Gemeinschaft mit Tenner⁴⁾ die Versuche Lehrfeld's wiederholt und ist zu ganz anderen Resultaten gekommen. Er zog daher die Richtigkeit der Angaben des letzteren in Zweifel und ist dies wohl der Grund, warum dieselben in die zweite Auflage des Beilstein'schen Handbuches, sowie in verschiedene Lehrbücher nicht übergegangen sind.

Die Angriffe des Hrn. Claus werden durch meine Resultate hinfällig. Die Versuche von Claus, Helpenstein und Tenner habe ich nicht wiederholt und bin daher nicht im Stande, über die Beziehungen des von ihnen beschriebenen Körpers zur Diamidobernsteinsäure etwas auszusagen.

Phenylhydrazinamidooxalessigsäureanhydrid.

Diphenylhydrazindioxyweinsäure löst sich in Alkali mit intensiv gelbrother Farbe auf. Diese Lösung wird unter guter Kühlung mit kleinen Portionen Natriumamalgam so lange geschüttelt, bis eben Entfärbung eingetreten ist. Die durch Abscheidung von Anilin trübe gewordene Flüssigkeit wird nun rasch in die zehnfache Menge verdünnter Schwefelsäure gegossen, welcher ziemlich viel schweflige Säure zugesetzt wird. Sofort oder nach wenigen Minuten scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welcher rasch filtrirt und mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Aether gewaschen wird. Trotz aller Vorsicht färbt sich derselbe stets mehr oder weniger braun.

Versuche, den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, schlugen fehl, weil er von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwer auf-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3225.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1817.

³⁾ Diese Berichte XIV, 626.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 1848.

genommen wird und diese Lösungen sich an der Luft sehr rasch dunkel färben. Die Lösung in Alkali nimmt beim Schütteln mit Luft eine intensiv rothviolette Farbe an.

Eine Stickstoffbestimmung der ziemlich stark gebräunten, im Vacuum getrockneten Säure gab auf die Formel $C_{10}H_{11}N_3O_4$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.57 pCt.

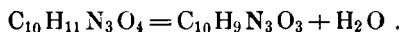
Sie ist also wahrscheinlich

Phenylhydrazinamidooxalessigsäure.

Wird die unreine Substanz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so färbt sie sich grün und löst sich beim Erwärmen im Wasserbade ohne Gasentwicklung langsam auf, indem die grüne Farbe in eine schwach braune übergeht. Wird jetzt in verdünnte schweflige Säure gegossen und die Schwefelsäure zum Theil neutralisirt, so fallen schneeweisse, fettglänzende Blättchen aus, welche sich beim Waschen mit heissem Wasser, Alkohol und Aether nur ganz schwach bräunlich färben. Sie wurden bei 60° getrocknet.

	Ber. für $C_{10}H_9N_3O_3$	Gefunden
C	54.79	54.62 pCt.
H	4.11	4.18 »
N	19.18	18.89 »

Der Körper ist also ein Anhydrid der Phenylhydrazinamidooxalessigsäure:



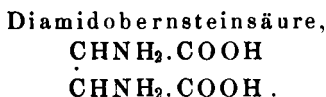
Er ist in heissem Wasser und in Aether unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton, etwas leichter in Chloroform und warmer, concentrirter Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure, sowie freie und kohlen saure Alkalien, ferner Ammoniak nehmen die Substanz leicht auf. Die Lösungen färben sich an der Luft röthlich oder violett. Die Säure selbst wird bei längerem Liegen an der Luft braun.

Die alkalische Lösung der Substanz scheidet aus Fehling'scher Lösung bei gelindem Erwärmen Kupferoxydul ab. Quecksilberoxyd wird schon in der Kälte reducirt und erzeugt, ohne dass Gasentwicklung bemerkbar wird, eine intensiv orangerothe Färbung.

Die Entstehung des Phenylhydrazinamidooxalessigsäureanhydrids erinnert an die Bildung eines Chinizinderivates aus dem Oxalessigester von Wilhelm Wislicenus¹⁾. Demgemäss wäre die Substanz als eine Amidooxychinizincarbon säure aufzufassen, wofür auch ihre

¹⁾ Diese Berichte XIX. 3227.

stark reducirenden Eigenschaften sprechen. Ganz ähnliche hat nämlich, einer gefälligen Privatmittheilung nach, Ludwig Knorr bei anderen Amidochinizinen beobachtet.



Wird die Reduction der alkalischen Lösung der Phenylhydrazindioxyweinsäure so lange fortgesetzt, bis diese sich beim Schütteln mit Luft nicht mehr rasch violett, sondern nur langsam braun färbt, so enthält die Flüssigkeit das Kalisalz der Diamidobernsteinsäure. Behufs Gewinnung grösserer Mengen der letzteren verfuhr ich folgendermaassen:

70 g der Phenylhydrazinverbindung wurden in 1 L Wasser und 17.5 g Aetznatron gelöst und nun bei 2 bis 4° 1600 g 2½ procentiges Natriumamalgam unter heftigem Schütteln in kleinen Portionen eingetragen. Nach je 100 g Amalgam wurde die zur Neutralisation des gebildeten Natrons nöthige Menge Salzsäure zugegeben. Schliesslich wurde noch mit 200 g Amalgam längere Zeit tüchtig geschüttelt. Die so erhaltene Lösung ist fast farblos, aber durch ausgeschiedenes Anilin getrübt, welches durch Ausschütteln mit Aether entfernt wird. Dabei ist leider kaum zu vermeiden, dass sich die Flüssigkeit durch Oxydation an der Luft dunkler färbt. Sie wird jetzt mit Salzsäure genau neutralisirt und unter Verschluss in der Kälte stehen gelassen. Die Amidosäure scheidet sich, wenn vorsichtig gearbeitet wurde, in weissen Kryställchen aus. Wird nach etwa 24 Stunden filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt dieser geringe Mengen Harz in Lösung und es erfolgt eine weitere Krystallisation. Die Säure wird mit heissem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug 11 g entsprechend 35 pCt. der Theorie.

Zur Reinigung wurde die Verbindung in 25 procentiger Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, von wenig ungelöstem abfiltrirt und mit Ammoniak neutralisirt. Es fällt dann ein vollkommen weisses Krystallpulver nieder. Zur Analyse wurde dasselbe nach der von Lehrfeld¹⁾ angegebenen Methode behandelt, nämlich in Ammoniak gelöst und durch Kochen wieder ausgefällt, schliesslich bei 125° getrocknet.

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	32.43	32.64 pCt.
H	5.41	5.64 »
N	18.92	18.98 »

Die Substanz ist nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Eisessig,

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1817.

Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol, Anilin und Phenol. Dagegen wird sie von Mineralsäuren, von Alkalien und Barytwasser, sowie von kohlensauren Alkalien leicht aufgenommen.

Wird sie aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, so fällt sie meist in mikroskopischen Prismen aus. Werden aber ganz verdünnte Lösungen der Alkalisalze mit Essigsäure angesäuert, so krystallisirt die Säure bei mehrtägigem Stehen in mehrere Millimeter langen, meist strahlig vereinigten, farblosen Prismen.

Der Körper schmilzt nicht unzersetzt. Bei raschem Erhitzen geringer Mengen sublimirt ein kleiner Theil, während das Meiste verkohlt. Bei längerem Erhitzen über 250° tritt Zersetzung ein.

Die salzsaure Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid auch in der Wärme keine Färbung.

In warmer, concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz leicht auf, die Lösung bräunt sich erst bei längerem Kochen. Gegen kochende Natronlauge, sowie heisse concentrirte Salzsäure ist die Verbindung beständig, erst beim Schmelzen mit Natron tritt Ammoniak auf.

In der Diamidobersteinsäure sind sowohl die sauren, als die basischen Eigenschaften nur schwach ausgeprägt. Ihre Salze sind daher nur wenig beständig, zum Theil werden sie schon durch Wasser zersetzt.

Wird die feinzerriebene Säure mit Halbnormalkalilauge gekocht, so löst sich etwas mehr derselben auf, als sich für das neutrale Salz berechnet. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Wird sie mit soviel Salzsäure versetzt, als zur Bildung des sauren Salzes nöthig ist, so verschwindet die alkalische Reaction fast ganz, aber nach kurzer Zeit beginnt eine langsame Abscheidung von Säure, während die Reaction wieder stark alkalisch wird. Das saure Kalisalz ist also offenbar wenig beständig.

Wird die Säure mit der auf das saure Salz berechneten Menge Normalkalilauge gekocht, so geht ungefähr $\frac{3}{4}$ derselben in Lösung. In der doppelten Menge Kali löst sie sich schon in der Kälte vollständig auf. Auf Zusatz von Alkohol wird aus dieser Flüssigkeit ein Oel ausgeschieden.

Auch in Barytwasser löst sich die Säure leicht auf, wird aber daraus schon von Kohlensäure wieder vollkommen gefällt. Unterbricht man die Behandlung mit Kohlensäure, ehe die Zersetzung vollständig ist, filtrirt und dampft das schwach alkalisch reagirende Filtrat auf ein kleines Volumen ein, so fällt auf Zusatz vom Alkohol ein klebriger Körper aus, der rasch zu einer spröden Masse erstarrt. Dieselbe löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction auf. Sie verliert bei 100° Wasser und enthält dann eine dem sauren Salz annähernd entsprechende Menge Baryum.

Berechnet

31.5

Gefunden

33.6

Die Lösung des neutralen diamidobernsteinsäuren Kalis erzeugt mit allen Schwermetallsalzen Niederschläge. Von diesen ist am meisten charakteristisch die Kupferverbindung. Dieselbe fällt als intensiv ultramarinblaue, flockige Masse aus und wird von Ammoniak, sowie von einem Ueberschuss des Kalisalzes mit tief blauer Farbe gelöst. Das Salz ist in heissem Wasser unlöslich, von Säuren, selbst von Essigsäure wird es zersetzt.

Mit Eisenchlorid erzeugt das neutrale Kalisalz der Amidosäure zunächst eine rothe Lösung, bei weiterem Zusatz tritt ein ockergelber Niederschlag auf, der sich im Ueberschuss des Kalisalzes wieder mit braunrother Farbe auflöst. Aehnlich verhält sich Chromalaun. Seine Lösung wird zunächst nur heller gefärbt, dann fällt ein grünlichweisser Niederschlag aus, welcher sich jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst.

Die Salze der Diamidobernsteinsäure mit Säuren sind fast noch weniger beständig, als die mit Basen. Erwärmt man die Säure mit der auf das neutrale Salz berechneten Menge 25procentiger Salzsäure, so löst sie sich allerdings auf, verdünnt man aber mit dem 25fachen Volumen Wasser, so fällt bei einigem Stehen etwa die Hälfte der Säure aus.

Salpetrige Säure wirkt auf die Diamidoverbindung, mag sie nun trocken oder in Wasser aufgeschlemmt oder endlich in Säuren gelöst sein, unter stürmischer Gasentwicklung und heftiger Erwärmung ein. Soweit stimmen meine Beobachtungen mit denen Lehrfeld's überein. Dagegen habe ich bisher unter den von letzterem l. c. angegebenen Bedingungen das Auftreten von Weinsäure nicht nachweisen können. Ich werde diese Versuche mit frischem Material fortsetzen.

60. Julius Tafel: Ueber die γ -Amidovaleriansäure. II.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

In meiner ersten Mittheilung über die γ -Amidovaleriansäure¹⁾ habe ich eine Verbindung beschrieben, welche beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt entsteht, indem aus letzterer ein Molekül Wasser austritt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2414.