

Strychnin und Brucin, doch keine so nahe zu sein, wie dies angenommen zu werden pflegt, trotzdem sie in der Natur nebeneinander vorkommen. Vielleicht liegt auch dem Brucin ein durch die heftigere Wirkung des Kalis zerstörter Indolkern zu Grunde neben dem Atomcomplex eines Tetrahydrochinolins.

Kiel, den 1. April 1887.

235. J. H. Ziegler: Ueber das Hydrazid des Tetramethyldiamidobenzophenons.

(Eingegangen am 1. April.)

In der im letzten Heft dieser Berichte erschienenen Abhandlung F. Münchmeyer's über Condensation von Dialdehyden und Ketonen mit Hydroxylamin, bezüglich Phenylhydrazin theilt der Verfasser mit, »dass das Tetramethyldiamidobenzophenon mit Hydroxylamin relativ leicht, hingegen mit Phenylhydrazin in keiner Weise in Verbindung gebracht werden konnte, weder mit salzsaurem, noch mit freiem Phenylhydrazin, noch nach der von E. Fischer bevorzugten Methode in essigsaurer Lösung«. Obgleich ihm die negativen Resultate seiner Versuche in der genannten Richtung selbst befremdlich erscheinen und er »für die Thatsache, dass gerade jenes Keton kein Hydrazid bildet, keine Erklärung geben kann«, so glaubt er doch, dass durch seine Versuche ein abweichendes Verhalten des Michler'schen Ketons constatirt sei, und stellt diese merkwürdige Anomalie am Schlusse seiner Arbeit geradezu als bewiesen hin.

Da das gesuchte Condensationsproduct wegen der Aehnlichkeit in der Constitution mit dem Auramin, diesem in den letzten Jahren zu grösserer Bedeutung gelangten gelben Baumwollenfarbstoff, ein gewisses Interesse beanspruchen kann, so habe ich dasselbe vor Kurzem dargestellt. Dabei bin ich auf keinerlei Schwierigkeiten gestossen, sondern habe gefunden, dass die Condensation hier ebenso leicht und vollständig stattfindet, wie in allen anderen Fällen.

Am einfachsten führt folgendes Verfahren zu Ziele. Man löst die einem Molekül entsprechende Menge des Ketons in einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure auf und vereinigt diese Lösung mit einer solchen der äquivalenten Menge salzsauren Phenylhydrazins. Beim Erwärmen der Mischung findet die Condensation statt, welche sich schon durch die intensive Gelbfärbung der Flüssigkeit sehr deut-

lich zu erkennen giebt. Nach kurzem Aufkochen ist die Reaction beendigt. Man neutralisirt nach dem Erkalten mit Soda, wobei das Condensationsproduct in schwach gelblich gefärbten Flocken ausfällt. Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig. Ebenso leicht gelingt die Condensation in alkoholischer oder essigsaurer Lösung.

Der neue Körper ist eine wohlcharakterisirte Base, die in reinem Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure ist. Diese Lösungen besitzen eine gelbe Farbe. In Alkohol löst sie sich in der Wärme ziemlich leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in zu kleinen Drüsen vereinigten Nadelchen. In Aether ist sie ebenfalls in beträchtlicher Menge und in Eisessig leicht löslich; spielend leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol. Versetzt man die concentrirte Benzollösung vorsichtig mit Alkohol, so erhält man die Substanz in Aggregaten von prächtigen, gut ausgebildeten, fast farblosen Nadeln.

Eine Stickstoffbestimmung einer zweimal aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Probe lieferte Zahlen, welche mit der erwarteten Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ im Einklang sind.

0.3117 g Substanz gaben 45.5 ccm Stickstoff bei 16° und 726 mm Barom.

	Berechnet	Gefunden
N	15.64	15.76 pCt.

Die Substanz schmilzt unzersetzt bei ca. 174—175°, also in nächster Nähe von dem Schmeltpunkt des Ketons, welcher zu 179° bestimmt ist. Diese Thatsache mag es zum Theil erklären, weshalb das Condensationsproduct von Hrn. Münchmeyer übersehen worden ist. Erhitzt man den Körper über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt er sich, wobei ein an Isonitril erinnernder Geruch bemerkbar wird.

Interessant ist das Verhalten der Base gegenüber concentrirten Säuren. Uebergiesst man sie mit concentrirter Salzsäure, so entsteht ein rothes Salz, das im Ueberschuss der Schwefelsäure mit der gleichen Farbe in Lösung geht; giebt man nun vorsichtig Wasser zu, so tritt ein Moment ein, wobei die Lösung ganz plötzlich in hellgelb überschlägt, indem offenbar ein Molekül Salzsäure abgespalten wird. Trägt man aber das Hydrazid in concentrirte Salzsäure, so zerfliesst die Substanz wohl zuerst mit rother Farbe, geht aber schliesslich mit grüner in Lösung, indem das rothe Salz in der stärkeren Säure noch ein weiteres Molekül davon aufnimmt. Durch vorsichtigen Zusatz von Eis kann die grüne Lösung successive durch die rothe in die gelbe übergeführt werden. Dieses Verhalten erinnert an dasjenige des Safranins, dessen grünes Salz dem grünen, dessen blaues dem rothen und dessen rothes Salz dem gelben entsprechen würde. Die ersten zwei Salze entstehen durch successive Anlagerung von Säure an die beiden tertiären Amidogruppen, das tertiäre grüne Salz durch An-

lagerung eines weiteren Säuremoleküls an den noch geringe basische Eigenschaften zeigenden Complex, wo die Condensation stattgefunden hat.

Mit Phenol und salpetriger Säure giebt das Hydrazid des Tetramethyldiamidodiphenylketons in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaction, indem die erst prächtig grüne Schwefelsäurelösung durch blaugrün in blau übergeht.

Das Verhalten des Productes gegenüber Oxydationsmitteln ist charakteristisch. Zusatz von etwas Chloranil zu der alkoholischen Lösung erzeugt momentan eine prachtvolle Grünfärbung, die indessen bald in braun überschlägt. Die gleiche grüne Substanz wird durch Zusatz von anderen Oxydationsmitteln, wie Kaliumbichromat, Ferrichlorid u. s. w., zu den angesäuerten Lösungen des Hydrazids gebildet. Das grüne Oxydationsproduct lässt sich isoliren, wenn man die vorerst mit Soda neutralisirte verdünnte Lösung des Hydrazids in Salzsäure tropfenweise mit Kaliumbichromatlösung versetzt, wobei es sich quantitativ in grünen Flocken ausscheidet. Es löst sich mit rein grüner Farbe in Essigsäure. Gegen starke Mineralsäuren ist es unbeständig und wird davon braun gefärbt. Dieser Vorgang scheint theilweise auf einer Salzbildung zu beruhen, da nach sofortigem Zusatz von Alkali das Grün wieder auftritt. Salpetrige Säure scheint ebenfalls nur als Oxydationsmittel auf das Hydrazid einzuwirken. Diese Vorgänge bedürfen noch einer eingehenderen Untersuchung.

Zürich, den 29. März 1887.

Chemisch-analytisches Laboratorium des Polytechnikums.

236. K. Kraut: Platin oder Palladium in ammoniakhaltigem Sauerstoff.

(Eingegangen am 4. April.)

Im 136. Bande von Liebig's Annalen habe ich einen Vorlesungsversuch beschrieben, welcher bestimmt ist, die Einwirkung von Sauerstoff auf Ammoniak bei Gegenwart von Platin zu zeigen. Bei diesem, inzwischen wohl allgemein bekannt gewordenen Versuche, kann die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen der genauen Beobachtung der einzelnen hinderlich werden, indem beim Einleiten von Sauerstoff in den über dem Ammoniakwasser befindlichen Raum des Kochglases das lebhafte Erglühen der Platinspirale, die Bildung weisser Dämpfe von