

denn während das genannte Amid leicht verseifbar ist, wird obige Verbindung durch Alkalien und Säuren in der Wärme nicht verändert, selbst nicht durch ziemlich concentrirte Schwefelsäure (1:1) bei 180° im Rohr. Es bedarf daher erst weiterer Untersuchungen, um ihre Natur aufzuklären.

Das erwähnte Cinnamylidiphenylamin, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Es wurde daher durch Einwirkung von Diphenylamin (2 Moleküle) auf rohes Cinnamylchlorid (1 Molekül) dargestellt. Beim Erwärmen der beiden Substanzen miteinander tritt — ähnlich wie bei Verwendung von Benzoylchlorid und Diphenylamin — lebhafte Reaction ein. Die erkaltete spröde Schmelze wird — zur Zerstörung von salzsaurer Diphenylamin — mit Natron zersetzt, dann mit Aether aufgenommen; aus der ätherischen Lösung wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Diphenylamin entfernt, alsdann wird sie mit Wasser gewaschen und der Aether abdestillirt. Der Rückstand liefert beim Umkristallisiren aus Alkohol schöne gelbliche derbe Nadeln, welche bei 152—153° (uncorr.) schmelzen und bei der Analyse zum Cinnamylidiphenylamin stimmende Zahlen geben:

0.1891 g gaben 0.5857 g Kohlensäure und 0.1031 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	84.29	84.47 pCt.
H	5.68	6.07 >

Das Cinnamylidiphenylamin zeigt, wie erwähnt, die typische leichte Verseifbarkeit der Säureamide; das durch Kochen mit alkoholischem Kali regenerierte Diphenylamin ist, wie die Zimmtsäure, ohne Mühe nachzuweisen¹⁾.

325. J. Purdie: Ueber die Einwirkung von Metallalkylaten auf Mischungen von Säureäthern und Alkoholen.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Fumar- und Maleinsäureäther fand ich, dass wenn eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol zu Fumarsäureäther zugefügt wurde, die Bildung von Fumarsäuremethyläther stattfand und dass eine sehr kleine Menge von Natriummethylat genügt,

¹⁾ In den Mutterlaugen des Amids scheint noch eine andere, in Warzen vom Schmelzpunkt 132° krystallisirende Verbindung enthalten zu sein.

um diese Veränderung bei relativ grossen Mengen des Aethyläthers zu bewirken.

In einer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand führte ich an, dass die Aether der Oxalsäure und Zimmtsäure bei einer derartigen Behandlung derselben Veränderung unterliegen und dass ich diese Reaction auf ihre Allgemeinheit prüfen wollte.

L. Claisen hat kürzlich gezeigt, dass Benzoësäureäther eine ähnliche Reaction geben. Da ich mir die weitere Untersuchung der besonderen Fälle, welche meine Aufmerksamkeit erweckten, sichern möchte, theile ich eine Reihe von Resultaten mit, welche ich bereits erhalten habe; die experimentellen Einzelheiten werde ich demnächst anderswo veröffentlichen.

Die von mir angestellten Versuche zeigen, dass die fragliche chemische Veränderung allgemein eintritt, d. h., wenn eine Mischung eines Säureäthers und eines Alkohols mit einer geringen Menge von Metallalkylat versetzt wird, so findet ein mehr oder weniger starker Austausch des Radicals zwischen dem Säureäther und dem Alkohol statt. Der Process besitzt in sehr auffallender Weise den Charakter einer continuirlichen Reaction. Der Austausch des Radicals wird zweifellos, wie es Claisen auseinandergesetzt hat, durch die Wirkung einer intermediär gebildeten additionellen Verbindung des Säureäthers mit dem Alkylat hervorgebracht.

Mischungen von Fumarsäure-, Zimmtsäure- oder Oxalsäureäther mit Methylalkohol zeigen die fragliche Reaction in hervorragendem Maasse. Keiner dieser Aether wirkt auf Methyläther bei gewöhnlicher Temperatur, während die Zugabe der geringsten Menge von Natriummethylat den sofortigen Wechsel des Radicals veranlasst, welcher in allen drei Fällen fast quantitativ erfolgt. So lieferten 10g Zimmtsäureäthyläther, der mit der zweifachen Gewichtsmenge Methylalkohol und 0.10 g Natrium in Form von Methylat versetzt war, beim Eindunsten über Schwefelsäure 7.7 g Zimmtsäuremethyläther mit dem Schmelzpunkt 34°. Eine Analyse der Substanz gab die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	74.00	74.07 pCt.
H	6.48	6.17 »

20 g Oxalsäureäthyläther, 45 g Methylalkohol und 0.02 g Natrium als Methylat gaben 13 g Oxalsäuremethyläther.

Die Analyse des letzteren führte zu den Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	40.30	40.68 pCt.
H	5.25	5.08 »

Auch fand ich, dass die umgekehrte Reaction statthat, wenn Methyl-oxalat und Aethylalkohol mit Spuren von Natriumäthylat versetzt wird, wobei Oxalsäureäthyläther und Methylalkohol entstehen, obgleich der Austausch in diesem Falle nicht so vollkommen ist.

Die folgenden Fälle habe ich ebenfalls geprüft, Oxalsäureamyläther mit Aethylalkohol sowie Methylalkohol und Oxalsäureäthyläther mit Amylalkohol. Da man in diesen drei Fällen seine Zuflucht zur fractionirten Destillation nehmen musste, um die Aether von einander zu trennen, so stellte ich zuerst Untersuchungen zum Zwecke der Vergleichung an, bei welchen kein Alkylat zur Anwendung kam. Hier trat dann während der Destillation die directe Doppelzersetzung nur unbedeutlich ein, während bei den Experimenten, bei welchen Zugabe von Natriumalkylat stattfand, der Austausch des Radicals jedesmal stattfand. So verschwand in der Mischung von Oxalsäureäthyläther und Amylalkohol der erstere fast vollständig unter Bildung von Oxalsäureamyläther und dem Anscheine nach Oxalsäureäthylamyläther. Der Austausch des Radicals in der umgekehrten Richtung, d. h. die Umwandlung des Oxalsäureamyläthers in Aethyläther und Methyläther war weniger vollständig.

Die Untersuchung der Essigsäure führte zu den unten gegebenen Resultaten. Hierbei wurden die Mischungen fractionirt destillirt; die Fraction, welche sich während der Reaction gebildet hatte, wurde mit einem Ueberschuss von Normalkali verseift, das unverbrauchte, freie Alkali mit Hülfe von Normalsäure bestimmt und so die Procentzahl des angewandten Aethers, welche einen Austausch des Radicals erfahren hatte, berechnet.

Infolge des unvermeidlichen Substanzverlustes beim Abdestilliren der höher siedenden Fractionen von dem rückständigen Natriumsalz können die so erhaltenen Zahlen nur als annähernde Werthe für die Ausdehnung der chemischen Veränderung gelten. Sie zeigen indessen, wenn man sie mit den Zahlen vergleicht, welche bei den Versuchen ohne Alkylat erhalten wurden, dass die Zugabe von geringen Mengen von Natriumalkylat jedenfalls den Austausch der Radicale zwischen dem Alkohol und dem Aether sehr bedeutend beeinflusst.

I. Angewandt wurden 50 g Essigsäureamyläther, 36 g Aethylalkohol, 0.09 g Natrium; umgewandelt wurden 38.5 pCt. des Essigsäureamyläthers in den Aethyläther. Bei den einfachen Versuchen ohne Aethylat wurden nur 6.8 pCt. umgewandelt.

II. Angewandt wurden 50 g Essigsäureamyläther, 100 g Amylalkohol 0.65 g Natrium; umgewandelt wurden 44.7 pCt. des Aethyläthers in Essigsäureamyläther, während bei den einfachen Versuchen ohne Amylat nur 6.7 pCt. umgewandelt waren.

II. Angewandt wurden 50 g Essigsäureamyläther, 25 g Methylalkohol und 0.44 g Natrinnm; 55.8 pCt. des Essigsäureamyläthers wurden in den Myethyläther umgewandelt. Bei den einfachen Versuchen ohne Methylat wurden nur 2.6 pCt. umgewandelt.

Aehnliche Resultate habe ich mit Mischungen von Essigsäurephenyläther und Aethyl- sowie Methylalkohol erhalten.

826. J. H. Ziegler: Ueber das Roshydrazin und eine neue Klasse von Farbstoffen.

[Vorläufige Mittheilung.]
(Eingegangen am 12. Mai.)

Vor Kurzem habe ich mit M. Locher über eine neue Klasse von Farbstoffen, die Tartrazine berichtet, durch deren Darstellung die Hydrazinkörper auch für die Farbentechnik wichtig geworden sind. Denselben liegt ganz allgemein die chromogene Gruppe



—
C = N . NHR zu Grunde.

—

Durch Anwendung der Hydrazinreaction auf die Amidoderivate des Triphenylmethans bin ich zu einer andern Klasse von Hydrazinfarbstoffen gelangt, über die ich die vorliegende kurze Mittheilung machen möchte.

Wendet man die Victor Meyer'sche Reaction auf die diazotirten Farb- oder Leukobasen des Triphenylmethans an, so gehen dieselben glatt in die entsprechenden Hydrazine über.

Diazotirt man beispielsweise 5 g Rosanilin in 30 ccm concentrirter Salzsäure und 70 ccm Wasser unter guter Kühlung mit 3.5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser und trägt dann die gelbbraune Lösung des Diazokörpers in die ebenfalls gut gekühlte Lösung von 12 g Zinn in 30 ccm Salzsäure, so schlägt die Farbe wieder in Roth um und es scheidet sich das Hydrazinsalz in grün schimmernden Krystallen aus. Die Ausbente beträgt 13 g. Der Körper ist in reinem Wasser leicht löslich, in concentrirter Salzsäure dagegen fast unlöslich. Die Nuance des Salzes des neuen Hydrazins, das ich in Analogie mit dem Rosanilin mit dem Namen Roshydrazin bezeichnen will, ist etwas blauer