

würde ein Gemenge von 1 Theil Lävopimarsäure mit etwas mehr als 2 Theilen Dextropimarsäure das genannte Drehungsvermögen von -66° zeigen. Dann aber schien es nicht zweckmässig, für Lävopimarsäure den Namen Pyromarsäure zu behalten, um so weniger, als Laurent mit diesem Namen eine Säure bezeichnet hat, welche er nachher als identisch mit Sylvinsäure ansah¹⁾.

Upsala. Universitätslaboratorium, im November 1887.

664. Carl Gelzer: Ueber Derivate des *p*-Amidoisobutylbenzols.

(Eingegangen am 30. November.)

Unter den höhern Homologen des Anilins ist das Amidoisobutylbenzol verhältnissmässig leicht zugänglich.

Derivate der isobutylirten Base mit Substituenten am Benzolkern scheinen noch wenige bekannt zu sein. Die einlässliche Untersuchung solcher Derivate war daher wünschenswerth, und zwar namentlich auch rücksichtlich der Frage: ob sich die Substitutionsprocesse am *p*-Amidoisobutylbenzol in analoger Weise wie am *p*-Toluidin vollziehen, beziehungsweise an correspondirenden chemischen Orten stattfinden.

Veranlasst durch Hrn. Professor Merz suche ich diese Aufgabe, wenigstens in ihren wichtigsten Partien, zu lösen, und theile vorläufig etliche Ergebnisse mit.

Das von mir benutzte farblose, ölige Amidoisobutylbenzol siedete beinahe vollständig von $235-237^{\circ}$. Daraus wurde mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung dargestellt.

Bei der Nitrirung dieses Körpers war nach anderweitigen Erfahrungen, namentlich mit dem *p*-Acettoluid, in erster Linie ein mit Bezug auf die Amidogruppe orthosubstituirtes

Mononitroacetylamidoisobutylbenzol



zu gewärtigen.

Die gepulverte, trockene Acetylverbindung wurde zu mit Eis gekühlter Salpetersäure vom Vol.-Gewicht 1.485 nach und nach in kleinen Portionen gesetzt. Sie löste sich mit intensiv gelber Farbe rasch auf. Die Reaction ist ziemlich lebhaft, kann jedoch bei vor-

¹⁾ Vergl. meine frühere Mittheilung, diese Berichte XVIII, 3334.

sichtigem Operiren in Grenzen gehalten werden, so dass Untersalpetersäuredämpfe nicht auftreten.

Nach durchgeführter Nitrirung wird die saure Lösung in überschüssiges Eiswasser gegossen, der hierbei gebildete gelbe, flockig krystallinische Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt. Schmelzpunkt constant 104.5° .

Analysenergebniss nach Erwartung.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_3$	Gefunden
Kohlenstoff	61.02	61.04 pCt.
Wasserstoff	6.78	6.45 »

Das Nitroacetylamidoisobutylbenzol krystallisirt aus vielem heissem Wasser oder aus verdünntem Weingeist in gelben, feinen Nadelchen von schwach aromatischem Geruch. Es siedet nicht ganz ohne Zersetzung bei $250-252^{\circ}$. Siedepunkt der Benzoësäure unter identischen Umständen 244° .

Nitroamidoisobutylbenzol: $(C_4H_9)(NO_2)C_6H_3 \cdot NH_2$.

Versetzt man das Nitroacetylamidoisobutylbenzol mit kalter alkoholischer Kalilauge, so stellt sich alsbald starke Erhitzung ein und die anfänglich gelbe Lösung wird rothgelb. Ist alle Reaction vorüber, so fallen auf Zusatz von Wasser massenhaft rothgelbe Krystalle aus. Sie wurden durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt constant bei 106.5° .

Der Stickstoffgehalt des Präparats stimmte genügend auf die erwartete Nitroamidobase.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	14.43	14.81 pCt.

Das Nitroamidoisobutylbenzol krystallisirt aus verdünntem, warmem Weingeist in gelbrothen, kurzen, verflachten Nadelchen bis Blättchen. In kaltem Wasser löst es sich so gut wie nicht, in kochendem Wasser nur sehr wenig, aber in Alkohol und Benzol schon in der Kälte leicht und sehr leicht in Aether. Farbe der Lösungen gelbroth.

Die Verbindungen der Nitroamidobase mit Säuren, als salzsaures, schwefelsaures, oxalsaures Salz und sogar das Platindoppelsalz und Pikrat, sind insgesamt leicht lösliche und daher wenig charakteristische Körper, auf deren nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Reductionsmittel wirken auf die Nitrobase leicht ein.

Diamidoisobutylbenzol: $C_4H_9 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$.

Ich setzte zur Lösung des Nitroamidoisobutylbenzols in warmer concentrirter Salzsäure die berechnete Menge Zinnsalz. Sofort trat starke Erhitzung ein und die ursprünglich gelbrothe Farbe der Lösung schlug ins Hellgelbe um. Das Zinn wurde schliesslich mit Zink aus-

gefällt, dann viel überschüssiges Aetznatron zugegeben und die farblos gewordene Flüssigkeit bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt. Der ätherische, zunächst mit Aetzkali von allem Wasser befreite Auszug liess auf dem Wasserbade eine gelbbraune krystallinische Masse zurück, welche am besten durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt wird. Sie destillirte constant bei $280-282^{\circ}$ (Siedepunkt des Diphenylamins c. p. 294°) und erstarrte in der Vorlage zu einem hellgelben, strahlig krystallinischen Körper, welcher durch Krystallisation aus Wasser farblos erhalten wurde, und dann einheitlich bei 97.5° schmolz.

Die Analyse des Präparats bestätigte, dass das erwartete Diamidoisobutylbenzol, $C_{10}H_{16}N_2$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.17	73.12 pCt.
Wasserstoff	9.76	9.69 „

Die Diamidobase krystallisirt aus warmem Wasser in farblosen, glimmerartigen, dicken Blättern bis Tafeln. Sie sublimirt unschwer zu blättrigen Krystallen. Beim Aufbewahren färbt sie sich, auch wenn sie in Röhren eingeschmolzen ist, hellblau, dann immer dunkler, bis schliesslich schmutzig dunkelblau. Im Glasrohr eingeschmolzene Stücke zerbröckeln allmählich unter Bildung von pulveriger bis körniger Substanz. Die sublimirte Base hingegen ist luftbeständig. In kaltem Wasser löst sich die Diamidobase nur sehr schwer, in kochendem leicht, ebenso schon in kaltem Alkohol, Aether oder Benzol. Ihre Salze krystallisiren leicht.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$,

wurde aus einer Lösung der Base in Alkohol durch Chlorwasserstoff in weissen, glänzenden Blättchen abgeschieden und aus warmem Alkohol umkrystallisirt.

Untersucht schwefelsäuretrockenes Präparat:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor	29.96	29.73 pCt.

Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser, auch in heissem Alkohol leicht löslich, aber nur wenig löslich in kaltem Alkohol und nicht löslich in Benzol und Aether.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Kaliumbichromat erzeugt einen braunen, pulverigen Niederschlag.

Pikrinsaures Salz: $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte benzolische Lösungen des Diamidoisobutylbenzols und von Pikrinsäure bilden sofort einen hellgelben, nadlig-krystallinischen Niederschlag. Derselbe wurde durch Krystallisation aus verdünntem, warmem Weingeist in hellgelben, feinen Nadelchen erhalten.

Untersucht schwefelsäuretrockenes Salz:

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	73.63	73.91 pCt.

Die Pikrinsäureverbindung löst sich in kaltem Wasser gar nicht, in kochendem sehr wenig, desgleichen in Aether, nicht in Benzol, aber leicht in Weingeist. Auf Platinblech brennt sie, nach vorausgegangener rothbrauner Färbung, mit rothgelber, russender Flamme ab.

Oxalsaures Salz: $(C_{10}H_{16}N_2)_2 \cdot H_2C_2O_4$.

Wird zu einer alkoholischen Lösung der Base eine gleichnamige Lösung von Oxalsäure gesetzt, so bildet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Blättchen erhalten wurde.

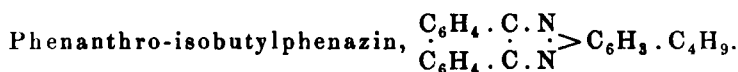
Analysenergebniss mit schwefelsäuretrockener Substanz:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	63.16	63.34 pCt.
Wasserstoff	8.14	8.32 »

Das oxalsaure Salz wird nur von kochendem Wasser ziemlich leicht gelöst, von kochendem Weingeist wenig und gar nicht von Aether.

Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schön grün.

Haben die Ammoniakreste im Molekül des Diamidoisobutylbenzols wirklich die Orthostellung zu einander, so muss diese Base mit Phenanthrenchinon und Benzil, nach Vorgang anderer Orthodiamine, beständige, säurefeste Condensationsproducte (Phenazine) bilden.

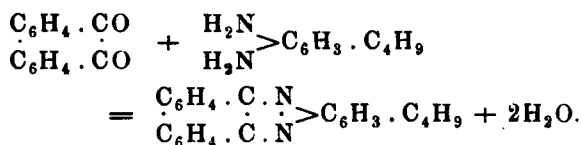


Phenanthrenchinon wurde in Eisessig aufgenommen und die berechnete Menge in Alkohol gelöster Base zugegeben. Beinahe sofort oder nach kurzem Stehen erfolgte eine reichliche Ausscheidung lichtgelber, verfilzter Nadeln, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt des Präparats einheitlich 146.5° .

Die Analyse stimmte auf das Phenanthro-isobutylphenazin:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.71	85.50 pCt.
Wasserstoff	5.95	5.78 »

Bildungsgleichung des neuen Phenazins offenbar:



Das Phenanthro-isobutylphenazin ist in kochendem Wasser nicht unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich kaum, in kochendem schwer, in Benzol und Aether schon in der Kälte leicht.

Concentrirte Salzsäure wirkt auf das obige Phenazin wohl lösend, aber auch bei Siedehitze nicht zersetzend ein. Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht eine prachtvolle kirschroth gefärbte Lösung, und diese Reaction ist so empfindlich, dass auch geringe Spuren der Verbindung sie noch intensiv geben. Auf Zusatz von Wasser tritt der farblose Zustand ein.

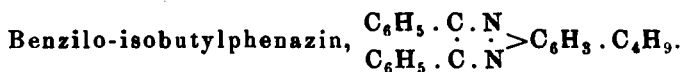
Das Phenanthro-isobutylphenazin ist eine sehr schwache Base. Seine Salze werden durch Wasser leicht zersetzt.

Salzsaures Salz, $C_{24}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$.

Dasselbe fällt aus einer benzolischen Lösung des Phenazins mit Chlorwasserstoff in hellgelben krystallinischen Flocken nieder, welche in verdünnter, warmer Salzsäure gelöst und daraus in feinen, gelben Nadelchen erhalten wurden.

Berechnet für obige Formel		Gefunden
Chlor	9.55	9.25 pCt.

Versuche, das salzsaure Salz aus Weingeist umzukrystallisiren, lieferten an dessen Stelle freie, nahezu weisse Base, und es zersetzte sich in dieser Weise auch beim Liegen an der Luft.



Vermischt man gleichmoleculare Mengen von Diamidoisobutylbenzol und Benzil in warmer, alkoholischer Lösung und lässt erkalten, so erfolgt eine reichliche, feinnadlige Ausscheidung, die wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt wurde.

Analysenergebnisse:

Berechnet für obige Formel		Gefunden
Kohlenstoff	85.21	85.23 pCt.
Wasserstoff	6.51	6.64 »

Das Benzilo-isobutylphenazin bildet nahezu weisse, feine Nadelchen vom Schmp. 144° . In Wasser ist es ganz unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht, in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Am besten krystallisirt man es aus verdünntem Weingeist.

Die basischen Eigenschaften des Benzilderivats sind sehr schwach. Concentrirte Mineralsäuren lösen es mit gelbrother Farbe zwar auf, aber sie lassen es beim starken Verdünnen mit Wasser unverändert wieder fallen.

Immerhin habe ich ein

Salzsaures Salz, $(C_2H_2N)_2 \cdot HCl$,

aus der warmen salzsauren Lösung der Base als ein grünlisches, schwach krystallinisches Pulver erhalten können.

Chlorgehalt der schwefelsäuretrockenen Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	5.12	4.95 pCt.

Die Salzsäureverbindung wurde nicht nur durch Wasser, sondern unschwer auch durch Weingeist und Benzol zersetzt.

Noch sei erwähnt, dass ich durch Einwirkung von Zinnsalz und Salzsäure auf das Nitroacetylamidoisobutylbenzol u. s. w. nach üblichem Verfahren eine weisse, central gruppirte Blättchen bildende Substanz,

offenbar die Anhydrobase $C_4H_9 \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$, erhalten

habe, welche sich aber an der Luft rasch rothbraun, dann dunkelbraun färbte und auch sonst nur wenig erquickliche Eigenschaften besass, wesshalb auf ihre nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Das acetylrte *p*-Amidoisobutylbenzol liefert, wenn vorsichtig nitriert, ein

Nitroacetylamidoisobutylbenzol, $(C_4H_9) \cdot (NO_2)C_6H_5 \cdot NHC_2H_5O$.

Gelbliche, feinnadelig krystallisirende Substanz. Schmilzt bei 104.5° ; destillirt mit geringer Zersetzung bei $250-252^\circ$.

Bei Verseifung entsteht:

Nitroamidoisobutylbenzol, $(C_4H_9)(NO_2)C_6H_5 \cdot NH_2$.

Rothgelbe Krystallnadeln. Schmp. 106.5° . Durchweg leicht lösliche Salze. Reduktionsmittel erzeugen:

Diamidoisobutylbenzol, $C_4H_9 \cdot C_6H_5(NH_2)_2$.

Dicke, farblose Blätter bis Tafeln. Schmp. 97.5° . Sdp. $280-282^\circ$. Nur sublimirte Base luftbeständig. Salze wohl charakterisirt und krystallisiren leicht.

Diamidobase giebt mit Phenanthrenchipon und Benzol säurefeste und gut krystallisirende Condensationsproducte, nämlich das Phenanthro-isobutylphenazin und Benzilo-isobutylphenazin:



Obige Substanzen haben sehr schwach basischen Charakter. Ihre Salze zersetzen sich leicht mit Wasser und sogar Weingeist.

Die Erlangung von Körpern der Phenazinreihe mit dem Diamidoisobutylbenzol beweist, dass seine zwei Amidogruppen zu einander Orthostellung haben.

Weitere Untersuchung von Reactionsverhältnissen und Derivaten des *p*-Amidoisobutylbenzols wird vorbehalten.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

665. Samuel C. Hooker: Zur Kenntniss des Purpurogallins.

(Eingegangen am 21. November.)

Ich habe kürzlich beobachtet, dass sich Purpurogallin in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Pyrogallol bildet und machte in Folge dessen einige Versuche, ob sich durch dieses oxydirende Agens ein besseres Product erhalten liesse als auf den bisher üblichen Wegen. Das grosse Interesse, welches das Purpurogallin durch die Untersuchung von Nietzki und Steinmann¹⁾ erlangt hat, bildet Grund genug zur Mittheilung dieser Resultate.

87 g Kaliumferricyanid löst man in 330 ccm kalten Wassers auf, filtrirt die Lösung, wenn nöthig, und fügt sie auf einmal zu 20 g Pyrogallol hinzu, welches ebenfalls in 330 ccm kalten Wassers aufgelöst ist. Fast sofort entwickelt sich Gas, die Lösung verliert ihre tiefrothe Farbe und Purpurogallin scheidet sich aus. Nach Verlauf einer halben Stunde ist die Oxydation beendet und das Purpurogallin wird abfiltrirt und getrocknet. Auf diese Weise können 13.5 bis 14 pCt. vom angewandten Gewicht des Pyrogallols gewonnen werden. Beim Stehen scheidet die Lösung noch eine weitere Menge von Purpurogallin aus; indessen ist diese sehr gering und weniger rein als die zuerst erhaltene.

Durch Vermehrung der Menge des Kaliumferricyanids lässt sich die Ausbeute etwas verbessern, indessen ist das Purpurogallin nicht so rein, als wenn man auf die oben beschriebene Weise verfährt.

Eine interessante Thatsache, welche, soviel ich weiss, bisher noch nicht beobachtet wurde, ist die Bildung von Purpurogallin durch Oxy-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1277.