

Alkohol behandelten beiden Modificationen, mit Sicherheit nachzuweisen.

Der oben erwähnte, jodfreie Körper lässt sich am reinsten durch 5 Minuten langes Erwärmen von 2 g der einen oder andern Modification mit 2—3 ccm conc. Kali- oder Natronlauge als gelbes Pulver¹⁾ erhalten. Auch Schütteln in der Kälte genügt. Alkoholisches Kali ergibt ein weisses Pulver. In beiden Fällen gelang es nicht, umzukrystallisiren. Digerirt man aber die gelbe Substanz mit warmer, verdünnter Salzsäure, so erweist sie sich als die freie Base, indem sie ein aus letzterer Säure unter wenig Alkoholzusatz umkrystallisirbares, salzsaures Salz liefert.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{27}N_5 \cdot HCl$.

Procente: Cl 7.30.

Gef. » » 7.25.

Eingehendere Versuche über die Einwirkung von 1 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Carbodiphenylimid, sowie auf 1 und 2 Mol. Carbodi-*p*-tolylimid habe ich z. Th. schon beendet und gedenke auch die Hydrirung des Spaltungsproducts der Dicarbobase weiter zu verfolgen.

Zürich, Universitäts-Laboratorium. Abth. Prof. Merz.

233. A. Rosenheim: Ueber einige neue Verbindungen der Oxalsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 9. Mai; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. H. Jahn.)

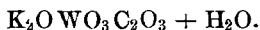
Es ist eine schon lange bekannte Thatsache, dass die Gegenwart einer Reihe organischer Säuren die Reactionen anorganischer Metallsäuren oft wesentlich modificirt. Nicht nur die Reactionen des Antimons werden bei Anwesenheit von Weinsäure verdeckt; die Ausfällung von Wolframsäure durch Mineralsäuren wird durch Weinsäure oder Citronensäure verhindert²⁾, Oxalsäure und Weinsäure wirken auf die Reactionen der Molybdänsäure³⁾ ein u. s. w. Aehnliche Beobachtungen wurden vor einiger Zeit gemacht, als es sich darum handelte, eine neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure auszu-

¹⁾ Es schmilzt bei wiederholter Bereitung stets unter Aufschäumen bei 227—232°.

²⁾ Rose-Finkener, *Analyt. Chem.* 1, 513. ³⁾ Ebenda. 1, 522.

arbeiten ¹⁾, die auf der Oxydation von Oxalsäure durch Vanadinsäure in saurer Lösung und Wägung der entwickelten Kohlensäure beruhte. Die weitere Verfolgung des Gegenstandes führte zur Auffindung einer Reihe neuer Verbindungen der Oxalsäure, die hier vorläufig in Kürze beschrieben werden sollen ²⁾.

Wurde eine Lösung von neutralem oxalsaurem Kali in der Siedehitze mit reiner gelber Wolframsäure behandelt, so lösen sich zunächst bedeutende Mengen der anorganischen Säure auf; dann setzte sich eine weisse schleimige Masse ab, die sich als reines Wolframsäurehydrat erwies. Die heiss filtrirte Flüssigkeit liess beim Eindampfen, meist aber schon beim Erkalten reichliche Mengen von weissen kleinen oft zu festen Krusten vereinigten Schuppen ausfallen. Das sehr schwer lösliche Salz enthielt Kali, Wolframsäure und Oxalsäure; es konnte unzersetzt umkrystallisirt werden, reagirte sauer, liess beim Kochen mit Salzsäure sofort, beim Kochen mit Schwefelsäure erst nach langer Zeit oder nach Zerstörung der Oxalsäure die Wolframsäure fallen. Die Analyse des Körpers führte zu der Formel:



Ber. Proc.:	K ₂ O 22.59,	WO ₃ 55.76,	C ₂ O ₃ 17.30,	H ₂ O 4.33.
Gef. » »	22.71, 22.78,	» 55.61, 45.50,	» 17.45, 17.38.	

Entsprechende Natrium- und Ammoniumsalze wurden auf demselben Wege gewonnen, sie unterschieden sich von dem Kalisalz nur durch die grössere Löslichkeit.

Es wurden weiterhin analoge Versuche mit Molybdänsäure ausgeführt. Eine Reihe von Verbindungen der Oxalsäure und Molybdänsäure sind von Péchard ³⁾ bereits dargestellt aber nicht eingehend untersucht worden. Er erhielt eine freie Oxalmolybdänsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{MO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ und durch Umsetzung derselben ein Silber-, Baryt- und Natronsalz.

Die Péchard'sche Säure wurde nochmals untersucht; die Analyse bestätigte die angegebene Zusammensetzung:

Analyse: Ber. Procente:	MO ₃ 53.33,	C ₂ O ₃ 26.67,	3 H ₂ O ₃ 20.00.
Gef. » »	» 53.27,	» 27.65.	

Durch Einwirkung von Molybdänsäure auf neutrale und saure Alkalioxalate wurden eine Reihe sehr schön charakterisirter Salze gewonnen, von denen vorläufig nur die Ammoniaksalze kurz angeführt sein mögen. Wurde eine Lösung von neutralem oxalsaurem Ammon längere Zeit anhaltend mit einem grossen Ueberschusse von Molybdän-

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 1, 313. Eine neue Methode zur Bestimmung der Vanadinsäure von A. Rosenheim und C. Friedheim.

²⁾ Eine ausführlichere Darlegung der beobachteten Erscheinungen von anderen Gesichtspunkten aus wird binnen Kurzem an anderer Stelle erscheinen.

³⁾ Compt. rend. 108, 1051.

säure gekocht, so brachte der erste Anschuss der filtrirten Lösung ein in sehr schwer löslichen weissen Krusten krystallisirendes Salz. Weitere Anschüsse brachten daneben bedeutend leichter lösliche glänzende Nadeln und die letzten Krystallisationen den zweiten Körper allein. Beide Producte wurden vermöge ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in heissem Wasser getrennt; die Nadeln liessen sich unersetzt umkrystallisiren, die weissen Krusten dagegen erlitten dabei Veränderungen und wurden daher nur durch Auswaschen nach Möglichkeit gereinigt.

Die Analysen ergaben für die Nadeln die Zusammensetzung:
 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \text{ MO}_3 \text{ C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Proc: $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 18.18, MO_3 50.37, C_2O_3 25.18, H_2O 6.29.

Gef. » » 18.13, 18.09, » 50.28, 50.31, » 25.04, 25.02.

Die weissen Krusten konnten keine ganz so guten Analysenresultate ergeben, da sie nie ganz von dem vorigen Körper getrennt werden konnten; immerhin ergab sich doch ihre Zusammensetzung unzweifelhaft als $(\text{NH}_4)_2\text{O} \text{ 2 MO}_3 \text{ C}_2\text{O}_3$.

Anal.: Ber. Proc: $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 12.62, 2 MO_3 69.90, C_2O_3 17.48.

Gef. » » 12.82, 13.04, » 69.04, 68.98, » 18.06, 18.17.

Der Gehalt des Analysenmaterials an dem vorigen Salze bedingte naturgemäss einen zu hohen Gehalt an Ammoniak und Oxalsäure und einen zu niedrigen an Molybdänsäure. Nichtsdestoweniger scheint dem Körper unzweifelhaft obige Zusammensetzung zuzukommen.

Wurde saures oxalsaures Ammon in der Siedehitze mit Molybdänsäure abgesättigt, so krystallisirten aus der Lösung schöne glänzende Prismen aus, die sich in concentrirten Laugen meist zu harten krystallinischen Krusten vereinigten. Das Salz ist ziemlich schwer löslich und lässt sich gut umkrystallisiren. Die Analyse führte zu der Formel: $(\text{NH}_4)_2\text{O} \text{ 2 MO}_3 \text{ 2 C}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Ber. Proc.: $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 9.83, 2 MO_3 54.44, $2 \text{ C}_2\text{O}_3$ 27.22, $3 \text{ H}_2\text{O}$ 8.51.

Gef. » » 10.12, 10.14, » 54.70, 54.64, » 27.12, 27.23.

Alle die hier beschriebenen Salze wurden in guter Ausbeute synthetisch bei Einwirkung berechneter Mengen saurer Molybdate auf saure Oxalate erhalten. Die entsprechenden Kalisalze wurden nach ähnlichen Methoden dargestellt, die Natriumsalze dagegen krystallisirten nicht, doch wurden gut charakterisirte Ammoniumnatriumdoppelsalze erhalten.

Wurden neutrale Alkalioxalate in der Siedehitze mit Vanadinsäurehydrat oder vorsichtig geröstetem (nicht geschmolzenem) Vanadinsäureanhydrid abgesättigt, so resultirten, tiefgelbe Lösungen, aus denen bei starker Concentration neben rothem sauren Vanadat grosse oft centimeterlange gelbe Prismen, Oxalovanadate, auskrystallisirten. Da beide Producte durch Umkrystallisation ihrer gleichen Löslichkeit

halber nicht getrennt werden konnten, so wurden die gelben Krystalle sorgfältig mechanisch ausgesucht und für sich unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd, um eine Reduction der Vanadinsäure zu verhüten, umkrystallisirt. Die Analyse des bernsteingelben Ammoniumsalzes¹⁾ führte zu der Formel: $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Proc.: $3(\text{NH}_4)_2$ 22.34, V_2O_5 26.12, $4\text{C}_2\text{O}_3$ 41.23, $4\text{H}_2\text{O}$ 1031.
Gef. » » 22.40, » 26.18, » 41.45, 41.08.

Die Verbindung wurde in grosser Ausbeute durch Einwirkung von einem Molekül $(\text{NH}_4)_2\text{OV}_2\text{O}_5$ auf vier Moleküle saures Ammoniumoxalat rein erhalten; sowie mehr saures Oxalat hinzugefügt wurde, trat sofort heftige Reduction der Vanadinsäure ein. Die entsprechenden Kali- und Natronsalze wurden dargestellt und analysirt.

Ueber die Constitution der beschriebenen Verbindung wird eingehend an anderer Stelle berichtet werden.

Berlin N., im Mai 1893.

Wissenschaftliches chemisches Laboratorium.

234. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Constitution der Mauveïne.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Jahre 1888²⁾ veröffentlichten wir eine neue Synthese des Phenosafranins und des einfachsten Mauveïns, für welches letzteres wir den Namen Phenomauveïn vorschlugen. Nitrosoanilin gab mit salzsaurem Anilin in neutraler Lösung kleine Mengen Phenosafranin und daneben ein violettes Indulin; nach analogem Verfahren wurde aus Nitrosodiphenylamin und Anilin das von Perkin entdeckte einfachste Mauveïn (von Perkin als Pseudomauveïn bezeichnet) erhalten.

Die nähere Untersuchung dieser Vorgänge hat nun die Thatsache ergeben, dass das wasserlösliche, oben als violettes Indulin bezeichnete Product der Einwirkung von Nitrosoanilin auf salzsaures Anilin ebenfalls identisch ist mit Phenomauveïn. Die Base desselben bildet aus Benzol kleine bronceglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 246° und hat die Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Sie ist also wasserfrei wie die Indulinbasen, während sie in ihren Eigenschaften vollständig den Safraninen entspricht. Bekanntlich werden ja auch meistens die

¹⁾ Offenbar ist der Körper mit einem von Ditte (Compt. rend. 102, 1019) kurz erwähnten Salze identisch, Ditte giebt ihm, ohne Analysenresultate anzuführen, die ganz unwahrscheinliche Formel: $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

²⁾ Diese Berichte 21, 2620.