

unter dem Recipienten einer Luftpumpe sowie im Exsiccator über Schwefelsäure, oder schneller beim Kochen, zur vollständigen Abscheidung gelangt.

Diese weisse, flockige Materie wurde mehrfach untersucht und erwies sich, nach der Bestimmung des Wassergehalts berechnet, zumeist als der Formel $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ entsprechend zusammengesetzt.

Hiernach erfolgt also die Abscheidung des Thonerdehydrats aus der Thonerdeammoniumverbindung unter Zugrundelegung obengenannter Formelgleichung folgendermaassen:



B. Durch Ammoniaklösung bei Gegenwart von Ammoniumsalzen¹⁾ bewirkte helle Brünirung.

Lässt man auf käufliches sogenanntes Reinaluminium oder leigirtes Aluminium²⁾ eine verdünnte Ammoniaklösung einwirken, der ein Ammoniak Salz oder eine Säure in geringer Menge zugesetzt wird, so vollzieht sich die Veränderung des Aluminiums bedeutend schneller, zumeist in 1 bis 2 Stunden und im Allgemeinen in anderer, hellerer Farbentönung, als bei alleiniger Verwendung des Ammoniaks.

Der Vorgang geht in diesem Falle merkwürdigerweise ohne oder fast ohne Wasserstoffentwicklung von Statten, während Aluminium und Eisen sich als $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, beziehungsweise $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ sichtbar machen.

299. J. A. Leben: Zur Kenntniss des Phenylcumalins.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Zu den krystallinischen Bestandtheilen der wahren Cotorinde gehört das von Ciamician und Silber daraus zuerst dargestellte und als solches seiner Constitution nach erkannte Phenylcumalin.

Jobst und Hesse hatten dasselbe zwar seinerzeit schon unter Händen, jedoch gelang ihnen die Trennung desselben vom Cotoïn nicht, so dass sie diese, wie sich nach den Untersuchungen von Ciamician und Silber später herausstellte, molekulare Verbindung als Dicotoïn³⁾ beschrieben. — Ein ferneres Pseudodicotoïn, d. h. eine Verbindung von Cotoïn mit »Oxyphenylcumalin«, beschrieb dann Hesse⁴⁾ bei Wiederaufnahme seiner Untersuchung über die in der

¹⁾ An Stelle der Ammoniumsalze können natürlich auch beliebige andere wasserlösliche Salze treten, weil dieselben bei Gegenwart von Ammoniak theilweise in Ammoniaksalze übergeführt werden.

²⁾ Einzelne Aluminiumlegirungen erwiesen sich als unvollkommen brünirbar.

³⁾ Ann. d. Chem. 199, 29.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 282, 199.

echten Cotorinde enthaltenen krystallisirbaren Stoffe. Ciamician und Silber, die für die bezüglichen Hesse'schen Angaben eine Erklärung¹⁾ zu geben versuchten, gelang bekanntlich die Auffindung des angeblichen Oxyphenylcumsalins nicht, und dürften daher die Angaben Hesse's, bis nicht unanfechtbare Beweise für die Existenz dieses Körpers gebracht worden sind, nunmehr mit aller Vorsicht aufzunehmen sein. Als zweifellos existirender Bestandtheil der wahren Cotorinde bleibt demnach neben dem Cotoïn und Paracotoïn einzig das Phenylcumalin bestehen. Von den Herren Ciamician und Silber mit einer nochmaligen eingehenderen Untersuchung desselben beauftragt, erlaube ich mir hiermit die Resultate dieser meiner Untersuchung kurz mitzutheilen.

Das zu meinen Versuchen dienende Ausgangsmaterial stellte ich mir nach dem von Ciamician und Silber²⁾ angegebenen Verfahren dar. Das in grösserer Menge mir zur Verfügung stehende Material hatte alle von den beiden Verfassern angegebenen Eigenschaften: mit Eisenchlorid gab es selbstverständlich nicht die geringste Farbveränderung, denn die Trennung vom Cotoïn gelingt ja nach Ciamician und Silber quantitativ, und zeigte vor allem den Schmp. 68°. Ich möchte dies gerade hier besonders erwähnen, da nach der letzten Mittheilung von Hesse, trotz der so deutlich gegebenen Vorschrift von Ciamician und Silber, ihm abermals die Reindarstellung des Phenylcumsalins nicht gelungen zu sein scheint³⁾.

Einwirkung von rauchender Salzsäure.

Den Angaben von Ciamician und Silber⁴⁾ hierüber habe ich hinzuzufügen, dass die Ausbeute des polymerisirten Körpers eine bessere ist, wenn die Einwirkung der Salzsäure während längerer Zeit (ich erbitzte ca. 24 Stunden auf 110°) statthat. Das durch kalten Alkohol von einem anhaftenden Harz gereinigte Product stellt ein weisses, krystallinisches, bei 219° schmelzendes Pulver dar, wenig löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Benzol, Aether und Essigäther. Der Körper besitzt die Formel $(C_{11}H_8O_2)_2$, wie ich mich durch Molekulargewichtsbestimmung in Benzoësäurelösung überzeugt habe. Der Körper ist nämlich in den gewöhnlichen

¹⁾ Diese Berichte 27, 1551.

²⁾ Diese Berichte 28, 1557.

³⁾ Derartigem bei 60—62° schmelzendem Gemisch, wie es Hr. Hesse augenscheinlich unter Händen gehabt hat, bin ich bei der Reinigung meines Rohphenylcumsalins oft begegnet und zwar auch ohne Anwendung des Roth'schen Apparats. Dass sein bei 61—62° schmelzendes Product nicht völlig rein war, davon hätte sich Hr. Hesse durch eine nochmalige Analyse leicht überzeugen können.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 845.

Lösungsmitteln unlöslich. Die Molekulardepression der Benzoëssäure wurde von Garelli¹⁾ zu 78.5 bestimmt.

Concentration: 0.4579.

Erniedrigung: 0.105.

Molekulargewicht: Ber. für $(C_{11}H_9O_2)_2$: 344.

Gef. 342.

Eine Polymerisirung des von Ciamician und Silber beschriebenen Dimethylphenylcumalins mit Hilfe von rauchender Salzsäure gelang mir nicht: ausser einer geringen Menge von Harz erhielt ich aus der mit Salzsäure längere Zeit erhitzten Lösung nur unverändertes Dimethylphenylcumalin.

Reduction des Phenylcumalins.

Die Reduction des Phenylcumalins zu δ -Phenylvaleriansäure gelingt sowohl mit Natriumamalgam, als auch in saurer Lösung mittels Jodwasserstoff.

Im ersteren Falle suspendirte ich in einem Fläschchen fein gepulvertes Phenylcumalin in Wasser und gab unter stetem Schütteln $2\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam hinzu. Sobald völlige Lösung erfolgt und das Amalgam im Ueberschuss eingetragen war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Es bleibt ein halbfester, in kaltem Wasser wenig löslicher, deutlich sauer reagirender Rückstand. Derselbe wurde mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt und diese verdünnte Lösung mit Silbernitrat gefällt. Die gelblich-käsig Fällung gab nur nach dem Auswaschen und Trocknen bei der Analyse einen für phenylvaleriansaures Silber stimmenden Silbergehalt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}O_2Ag$.

Procente: Ag 37.89.

Gef. » » 37.72.

Ungleich besser wie mit Natriumamalgam vollzieht sich indessen die Reduction des Phenylcumalins mit essigsaurer Jodwasserstoffsäure. Ich erhitzte zu diesem Zweck 1 g Phenylcumalin mit 20 ccm einer Lösung von 40 pCt. Jodwasserstoffsäure in Eisessig während 6 Std. im Rohr auf 160° . Der mit Wasser behandelte Rohrinhalt wurde durch schweflige Säure entfärbt und wiederholt ausgeäthert. Der bleibende essigsaurer Rückstand wurde zum grössten Theil mit kohlen- saurem Natron abgestumpft und sodann einer abermaligen Behandlung mit Aether unterworfen. Es blieb ein brauner Rückstand, der mit Petroläther wiederholt aufgenommen wurde. Die schliesslich erhaltene, mit Thierkohle entfärbte Lösung liess beim Verdunsten Krystalle zurück, die behufs weiterer Reinigung noch aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden und in Gestalt weisser, rhombischer, bei 58 bis 59° schmelzender Blättchen sich abschieden. Baeyer und Jackson²⁾, sowie Fittig und Hoffmann³⁾, welche die δ -Phenylvaleriansäure

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 55.

²⁾ Diese Berichte 13, 122.

³⁾ Ann. d. Chem. 283, 314.

auf verschiedene Weise erhielten, geben denselben Schmelzpunkt an. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$.

Procente: C 74.15, H 7.86.

Gef. » » 73.91, » 8.13.

Ueber einige Additionsproducte des Phenylcumalins.

Wie schon Ciamician und Silber zeigten, ist das Phenylcumalin im Stande, mit phenolartigen Körpern Additionsproducte zu bilden, die indessen nur im festen Zustande bestehen können. Das altbekannteste Beispiel hierfür ist das Phenylcumalin-Cotoïn (sogen. Dicotoïn). Ich habe noch weiter die Verbindungen des Phenylcumalins mit Pikrinsäure und Salicylsäure dargestellt, alle diese Verbindungen zeichnen sich durch Krystallisationsvermögen aus. Diese Verbindungsneigung des Phenylcumalins scheint indessen nur auf Phenole sich zu beschränken; auch das Dimethylphenylcumalin zeigt ein ähnliches Verhalten, denn es gelang mir, aus demselben mit Hydrochinon eine den oben erwähnten ähnliche Verbindung zu erhalten.

Phenylcumalin-Pikrinsäure wurde erhalten durch Lösen gleichmolekularer Mengen beider Bestandtheile in wenig Aether. Durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich schöne, gelbgefärbte, bei $81-82^\circ$ schmelzende Krystalle ab, die bei der Analyse ergaben:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}N_3O_9$.

Procente: C 50.87, H 2.74.

Gef. » » 50.86, » 3.00.

Diese Verbindung besteht nur im festen Zustande. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts (in Eisessig und Benzol) zerfällt sie und das Molekulargewicht ergibt das Mittel der beiden Componenten:

Eisessig:		Benzol:
Concentration: 1.0796	Molekulargewicht:	Concentration: 1.3548
Erniedrigung: 0.210	Ber. für $C_{17}H_{11}N_3O_9$ 401	Erniedrigung: 0.335
Gef. Mol.-Gew.: 200		Gef. Mol.-Gew.: 198

Phenylcumalin-Salicylsäure. In gleicher Weise wie die obige Verbindung durch Lösen gleichmolekularer Mengen der beiden Componenten in Aether erhalten. Farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 93° .

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$.

Procente: C 69.67, H 4.51.

Gef. » » 69.50, » 4.61.

Dimethylphenylcumalin-Hydrochinon. In derselben Weise wie die obigen Verbindungen erhalten. Bei freiwilliger Verdunstung des Aethers scheidet sich die neue Verbindung in Gestalt kleiner weisser Nadeln vom Schmp. 113° ab.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O_4$.

Procente: C 73.54, H 5.80.

Gef. » » 73.45, » 6.04.

Auch diese Verbindung in Eisessiglösung ergab ein Molekulargewicht, welches beweist, dass die beiden Körper in Lösung nicht als Verbindung zur Geltung kommen.

Concentration: 0.6118. Erniedrigung: 0.155.

Molekulargewicht: Ber. für $C_{19}H_{18}O_4$: 310.

Gef. 153.

Ueberführung des Phenylcumalins in Verbindungen der Pyridinreihe.

Obwohl die bisher angenommene Constitution des in der wahren Cotorinde vorkommenden Phenylcumalins eine sehr wahrscheinliche ist, gelang es jedoch Ciamician und Silber seiner Zeit nicht, die Hauptreaction der Cumalinderivate, ihre Umwandlung in die Verbindungen der Pyridinreihe, am Phenylcumalin zu bethätigen. Diese Lücke in der Untersuchung gelang mir nun auszufüllen und ist somit ein weiterer directer Beweis für die Cumalinnatur des von mir untersuchten Phenylcumalins erbracht.

Anilinverbindung, $C_{11}H_5O_2 \cdot 2NH_2C_6H_5$.

15 g Phenylcumalin werden mit dem doppelten Gewicht Anilin in einem mit Glasrohr versehenen Kölbchen ungefähr 20 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten. Hierauf wurde die Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure gegossen. Beim Umrühren scheidet sich so ein gelbbraunes Harz ab, das mit Wasser genügend gewaschen, aus Benzol umkrystallisirt wird. Die in Gestalt feiner, verästelter, bei $115-118^\circ$ schmelzender Nadelchen sich abscheidende Verbindung enthält Krystallbenzol, das sie bei 100° unter Gelbfärbung verliert. Aus Alkohol jetzt noch einmal umkrystallisirt, erhält man kleine, gelblich gefärbte Warzen vom Schmp. 142° . Ausbeute 70 pCt. des angewandten Phenylcumalins. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_5O_2 \cdot 2NH_2C_6H_5$.

Procente: C 77.09, H 6.14, N 7.82.

Gef. » » 76.64, » 6.31, » 7.93.

Die Verbindung ist fast unlöslich in heissem Wasser, löslich in Benzol und Alkohol; von kohlensauren Alkalien wird sie nicht zersetzt.

Einwirkung von Salzsäure auf obige Anilinverbindung.

n-Phenyl- α -phenyl- α -pyridon. Kocht man die Anilinverbindung mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure, so findet Lösung und nur in ganz geringer Menge Verharzung statt. Verdünnt man das Filtrat mit heissem Wasser, so scheidet sich das Diphenylpyridon beim Abkühlen in feinen weissen Nadeln ab. Die Mutter-

laugen enthalten Anilin. Durch Umkrystallisiren aus Aether unter Zugabe von Thierkohle werden die Krystalle weiter gereinigt; man erhält sie so in Gestalt kleiner weisser verfilzter Nadeln, die bei 144–146° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO$.

Procente: C 82.59, H 5.26.

Gef. » » 82.34, » 5.8.

Diphenylpyridon ist unlöslich in kaltem und nur wenig löslich in heissem Wasser; löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Aether, und fast ganz unlöslich in Petroläther.

Einwirkung von essigsaurem Ammon auf Phenylcumalin.

α -Phenyl- α -pyridon. 5 g Phenylcumalin werden mit 15 g essigsaurem Ammon unter Zugabe von 10 g Eisessig in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen während einer halben Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen und Verdünnen des Kölbcheninhalts mit Wasser scheiden sich schmutzig-gelbe Flocken ab, die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wiederholt aus Benzol, worin sie nur wenig löslich sind, umkrystallisirt werden. Die kleinen gelben, bei 197° schmelzenden Schuppen geben mir bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO$.

Procente: C 77.19, H 5.26.

Gef. » » 76.8, » 5.58.

Das Phenylpyridon ist unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, wenig in Benzol und unlöslich in Aether. In der Wärme löst es sich in concentrirter Salzsäure, dunstet man diese Lösung im Vacuum ein, so scheidet sich das Chlorhydrat in Gestalt kleiner hellgelb gefärbter, bei 104° schmelzender Nadelchen ab.

Durch Wasser zersetzen sich dieselben sogleich unter Bildung der freien Base; ein analoges Verhalten zeigen das Chloraurat sowie Chloroplatinat.

Unterwirft man das α -Phenyl- α -pyridon einer trockenen Destillation mit Zinkstaub, so erhält man das:

Orthophenylpyridin.

4 g Phenylpyridon wurden mit der nöthigen Menge Zinkstaub innig gemischt in einem Verbrennungsrohr, durch welches ich Wasserstoff leitete, der trockenen Destillation unterworfen. Das Destillat, eine dicke Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von eigenthümlichem Geruch, enthielt kleine Mengen pyrrolartiger Verbindungen, die sich durch die bekannte Fichtenspahnreaction leicht nachweisen liessen. Es wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und einige Male mit Aether behandelt. Die mit Aether erschöpfte salzsaure Lösung wurde sodann zur Trockne eingedampft, die Base mit Kalihydrat in Freiheit ge-

setzt und mit Wasserdampf destillirt. Das jetzt erhaltene Destillat wurde wiederholt ausgeäthert und so im Aetherrückstand das reine Phenylpyridin erhalten.

Das Pikrat: $C_{11}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, erhalten durch Behandlung der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, stellt gelbe bei 175° schmelzende Nadeln dar. Skraup und Cobenzl¹⁾ geben den Schmelzpunkt bei $169-172^\circ$ an.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in Gestalt langer orangefarbiger Nadeln vom Schmp. 204° . Bei der Analyse wurde gefunden:

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$.

Procente: Pt 27.09, H_2O 4.76.

Gef. » • 26.65, » 4.83.

Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf α -Phenyl- α -pyridon erhielt ich:

α -Phenyl- α -Chlorpyridin.

2 g Phenylpyridon wurden mit 20 ccm Phosphortrichlorid im Rohr 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Hierbei scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, die nach Abgiessen des überschüssigen Phosphortrichlorids unter Abkühlen vorsichtig mit Wasser zersetzt wird. Die aus dem Wasser sich abscheidende flockige Fällung wird in wenig Alkohol gelöst, durch Filtration von einem braunen Harz getrennt, und zu dem heissem Filtrat vorsichtig heisses Wasser bis zur beginnenden Trübung gegeben. Das Phenylchlorpyridin scheidet sich so beim Erkalten in weissen Schuppen ab, die zu weiterer Reinigung noch einige Male aus Petroläther umkrystallisirt werden. So stellt es schöne weisse, bei 34° schmelzende Nadeln dar, die im Geruch sehr an Phenylpyridin erinnern. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Petroläther. Es löst sich in concentrirter Salzsäure, nicht hingegen in verdünnter.

Die salzsaure Lösung des Phenylchlorpyridins fällt auf Zusatz des gleichen Volumens Wasser; mit Goldchlorid erhält man ein Goldsalz, das anfangs ölig herausfällt, nach einigen Minuten jedoch in hellgelben Nadeln krystallisirt.

Bei der Analyse des Phenylchlorpyridins erhielt ich folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8ClN$.

Procente: C 69.65, H 4.22.

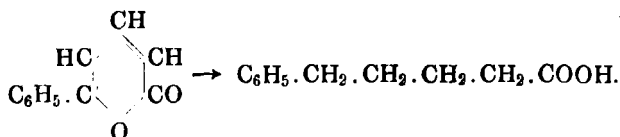
Gef. • » 69.22, » 4.70.

Wie sich aus der vorstehenden, unter unserer Leitung ausgeführten Arbeit des Hrn. Dr. Leben ergibt, ist nun der vollständige Beweis geliefert, dass der bei 68° schmelzende, aus der echten Coto-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 4, 472.

rinde von uns seiner Zeit dargestellte Körper wirklich das α -Phenylcumalin ist. Dadurch ist natürlich ebenso sicher erwiesen, dass das Paracotoïn die diesem Körper von uns zuertheilte Constitution wirklich besitzt.

Dies folgt sowohl aus der Umwandlung des Phenylcumalins in α -Phenylpyridin, als auch namentlich aus der Reduction des ersteren in δ -Phenylvaleriansäure:



Es wäre ferner anzuführen, wie uns darauf seiner Zeit Hr. Prof. v. Pechmann brieflich aufmerksam gemacht hat, dass das Phenylcumalin, entsprechend seinen Untersuchungen (Ann. d. Chem. 273, 166), durch alkoholische Salzsäure garnicht aufgespalten werden kann, da nur solche Cumalinderivate mit Alkohol und Salzsäure Lactonsäuren geben, welche bei der Hydrolyse Oxymethylenverbindungen liefern können.

Bologna, den 15. Juni 1896.

300. A. Hantzsch und W. V. Metcalf: Ueber Nitramin-essigsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg].

(Eingegangen am 22. Juni.)

In Folgendem veröffentlichen wir die bisherigen Ergebnisse einer Untersuchung, die wegen plötzlichen Wegganges des Hrn. Metcalf von hier nicht gemeinsam weitergeführt werden kann. Wir beschränken uns auf die Mittheilung der positiven Resultate und unterlassen eine Discussion über die Natur der sogen. primären Nitramine, zu deren Aufklärung diese Arbeit einen Beitrag liefern sollte.

Obgleich wir also die Säure $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ auch weiterhin gemäss der üblichen Bezeichnungsweise als »Nitramin«-Essigsäure bezeichnen, so wollen wir damit doch ihre Formel keineswegs zu der eines echten primären Nitramins $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ auflösen. Wir bemerken nur, dass sich im Gegentheil die Anzeichen dafür bereits gemehrt haben, dass alle sogenannten primären Nitramine nicht nach der wirklichen Nitraminformel $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ constituirt sind, sondern nach der hydroxylhaltigen Formel $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OH}$ (wohl $\text{R} \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{OH}$);

