

fast farbloser Niederschlag in dichten Flocken. Dieser hinterläßt beim Auswaschen mit 5-prozentigem Ammoniakwasser gelbliche Flocken, die wahrscheinlich aus Cyanamidsilber bestehen, während ein völlig farbloses Silbersalz in Lösung geht, das wir anfänglich für Silberazid hielten, bis uns die Leichtigkeit, mit der dieses Silbersalz bei geringen äußeren Anstößen zur Explosion kommt, eines anderen belehrte. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit verdünnter Salpetersäure im Überschuß, so fällt ein weißes Pulver nieder, das unter Wasser bei 60° und beim Ablösen vom Filter mit der Federfahne unbeschreiblich heftig explodiert mit roter Flamme. Läßt man die ammoniakalische Lösung eindunsten, so scheidet sich dieses Silbersalz in silberglänzenden, schneesternartig zentrisch gruppierten, farblosen Schuppen ab, die lebhaft Polarisationsfarben zeigen. Saugt man die ammoniakalische Lösung in Papier auf, so läßt sich noch vor dem Eintrocknen in einer Flamme die volle Explosion hervorrufen.

Da die Analyse dieses für die Konstitution unseres Diazohydrats wichtigen Abbauproduktes nicht ausgeführt werden konnte, suchten wir andere Salze zu gewinnen und fanden schließlich in dem hellblauen Kupfersalz ein brauchbares Objekt, dessen nähere Untersuchung später mitgeteilt werden soll.

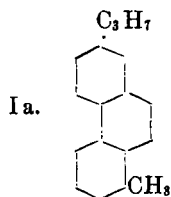
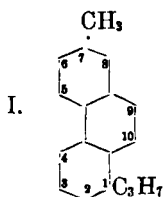
Zum Schlusse möchten wir der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik auch an dieser Stelle bestens danken für die Überlassung von Amidoguanidinnitrat zum Zwecke dieser Untersuchung.

### 108. P. Lux: Zur Kenntnis des Retens.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.]

(Eingegangen am 3. März 1910.)

Durch die Arbeiten von Bamberger und Hooker<sup>1)</sup> ist erwiesen, daß das Reten ein Methyl-isopropyl-phenanthren ist. M. Fortner<sup>2)</sup> stellte dann fest, daß die Seitenketten die Stellung 1.7 oder 7.1 haben, mithin dem Reten eine der beiden Formeln I oder Ia zukommt:

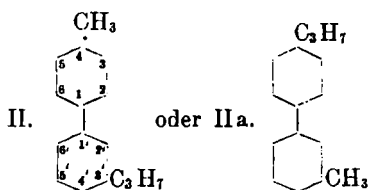


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **229**, 102 [1885].

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **25**, 451 [1904].

Seit einiger Zeit arbeite ich daran zu ermitteln, welche dieser Formeln dem Reten entspricht, und vor zwei Jahren habe ich einige Ergebnisse mitgeteilt<sup>1)</sup>. Inzwischen habe ich noch andere Versuche ausgeführt, um zu diesem Ziele zu gelangen. Obwohl sie noch nicht abgeschlossen sind, sehe ich mich genötigt, darüber eine vorläufige Mitteilung zu machen, da im Archiv für Pharmazie<sup>2)</sup> die HHrn. Heiduschka und Schneller eine Arbeit »Zur Kenntnis des Retens« ankündigen.

Nach vielen Oxydations- und anderen Abbauersuchen, welche nicht das gewünschte Resultat ergaben, bin ich jetzt damit beschäftigt, das Reten in das entsprechende Biphenylderivat, das Methylisopropyl-biphenyl (II oder IIa), überzuführen, da ich erwarte, daß dasselbe leichter der Oxydation oder einer Synthese zugänglich sein wird.



Ich ging vom Retenchinon-monoxim<sup>3)</sup> aus, um es der Beckmannschen Umlagerung zu unterwerfen, erhielt aber dabei nicht, wie man erwarten sollte, das Methyl-isopropyl-diphenimid (Retendiphenimid), sondern hauptsächlich Umlagerungsprodukte »zweiter Art«, wie sie Werner und Piquet<sup>4)</sup> bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Monoxime von Orthodiketonen in Pyridinlösung bekamen, nämlich das Mononitril der Methyl-isopropyl-diphenensäure (Retendiphenensäure-mononitril). Daneben entsteht in geringer Menge eine der beiden möglichen Methyl-isopropyl-diphenamidsäuren (Retendiphenamidsäure), welche auch aus dem Mononitril durch Verseifung erhalten werden kann. Das Retendiphenensäure-mononitril führte ich in das Säurechlorid über, ersetzte dann das Chlor durch die Amidogruppe und verseifte die Nitrilgruppe, wobei die Anwendung von konzentriertem alkoholischem Kali zur zweiten Diphenamidsäure führte, während verdünntes Kali das Methyl-isopropyl-diphenamid (Retendiphenamid) entstehen ließ. In den folgenden Formeln bedeuten R und R' die Seitenketten.

Das Mononitril (IV), sowie die daraus durch Verseifung entstehende Diphenamidsäure (VIII) sind nicht esterifizierbar, desgleichen ist im Amidnitril (VI) und im Diphenamid (VII) die korrespondierende

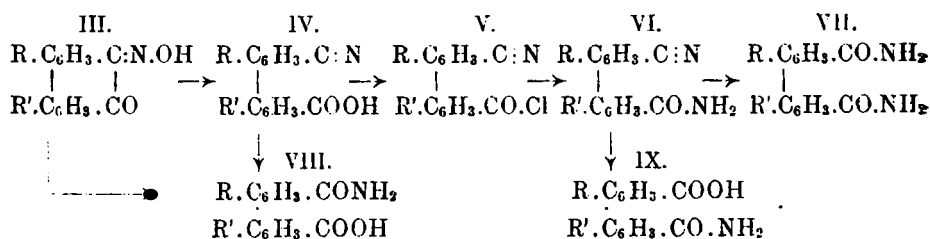
<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **29**, 763 [1908].

<sup>2)</sup> **248**, Heft 1 [1910].

<sup>3)</sup> Bamberger und Hooker, Ann. d. Chem. **229**, 122 [1885].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 4295 [1904].

Säureamidgruppe nicht verseifbar; es muß daher diesem Carboxyl, resp. der Säureamidgruppe die eine der Seitenketten benachbart sein. (Stellung 2' in den Formeln II.)



Die Beckmannsche Umlagerung des Retenchinon-monoxims<sup>1)</sup> wurde nach Gräbe und Gnehm jun.<sup>2)</sup> ausgeführt, indem in die Lösung von einem Teil Oxim in acht Teilen Eisessig und zwei Teilen Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur Chlorwasserstoffgas acht bis zehn Stunden hindurch eingeleitet wurde. Als Hauptprodukt entsteht das eine der beiden möglichen Mononitrile der Methyl-isopropyl-diphenylsäure (IV)<sup>3)</sup>. Diese Säure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther und Benzol und kann daraus umkrystallisiert werden; sie schmilzt bei 112—114°.

0.1975 g Sbst.: 0.5614 g CO<sub>2</sub>, 0.1003 g H<sub>2</sub>O. — 0.3676 g Sbst.: 17.0 ccm N (20°, 739.5 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 77.37, H 6.13, N 5.02.

Gef. » 77.52, » 5.68, » 5.14.

Dieses Mononitril lieferte beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge die eine der beiden Methyl-isopropyl-diphenamidsäuren (VIII), die auch bei der Umlagerung in geringer Menge entsteht; diese Säure ist in kaltem Wasser kaum, in heißem Wasser etwas löslich, in kaltem Benzol und Äther schwer, in kochendem Benzol und Äther leichter löslich. Sie schmilzt bei 202—204° und wird von Thionylchlorid in der Kälte nicht verändert.

0.2164 g Sbst.: 0.5800 g CO<sub>2</sub>, 0.1182 g H<sub>2</sub>O. — 0.4283 g Sbst.: 18.7 ccm N (18°, 741.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 72.68, H 6.44, N 4.73.

Gef. » 73.10, » 6.11, » 4.89.

Chlorid des Methyl-isopropyl-diphenylsäuremononitrils (V). Beim Stehenlassen des Mononitrils mit Thionylchlorid bei

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **229**, 122 [1885].

<sup>2)</sup> l. c. **335**, 114 [1904].

<sup>3)</sup> Werner und Piquet (diese Berichte **37**, 4314 [1904]) berichten gleichfalls über ein Retendiphenylsäure-mononitril, das jedoch bei 195° schmilzt; ich hoffe, dies noch aufzuklären.

Zimmertemperatur bildet sich das Chlorid; es ist in Benzol und Äther nicht schwer löslich und kann aus Äther umkrystallisiert werden. Es schmilzt bei 96—97° und zersetzt sich bei 150°, jedenfalls unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung des entsprechenden Fluorenon-Derivates, wie aus der Gelbfärbung zu schließen ist; beim Kochen mit Wasser bildet sich aus dem Chlorid die Säure zurück.

0.3021 g Sbst.: 0.1445 g AgCl.

$C_{18}H_{16}ONCl$ . Ber. Cl 11.92. Gef. Cl 11.83.

Methyl-isopropyl-diphenamidsäurenitril (VI). Das Chlorid wurde in Benzol gelöst, Ammoniak eingeleitet, das Chlorammonium abfiltriert, das Benzol verjagt und der Rückstand aus Benzol mehrmals umkrystallisiert. Das Amidnitril ist in Wasser unlöslich, in Benzol und in Äther nicht schwer löslich; es schmilzt bei 141—142.5°.

0.2106 g Sbst.: 0.5915 g  $CO_2$ , 0.1115 g  $H_2O$ . — 0.2232 g Sbst.: 19.4 ccm N (18.5°, 745 mm).

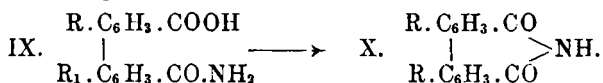
$C_{18}H_{18}ON_2$ . Ber. C 77.66, H 6.52, N 10.10.  
Gef. » 77.60, » 5.92, » 9.81.

Methyl-isopropyl-diphenamid (VII). Das Amidsäurenitril wird durch Verseifen mit verdünntem alkoholischem Kali in das Diamid verwandelt. Dasselbe ist in Wasser und in Alkalien unlöslich, wenig in kaltem Benzol und Äther, leichter in heißem Benzol und Äther löslich. Es schmilzt bei 204—206°.

0.1873 g Sbst.: 0.5004 g  $CO_2$ , 0.1140 g  $H_2O$ . — 0.1818 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 748.5 mm).

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ . Ber. C 72.92, H 6.80, N 9.50.  
Gef. » 72.86, » 6.81, » 9.12.

Bei einem Vorversuche erhielt ich durch Verseifen des Amidsäurenitrils (VI) mit konzentriertem alkoholischem Kali eine sodalösliche stickstoffhaltige Substanz, die, einmal aus Äther umkrystallisiert, bei 194—196° schmolz und sich bei 210° unter Gasentwicklung zersetzte. Es liegt daher jedenfalls die zweite Methyl-isopropyl-diphenamidsäure (IX) vor, welche bei der Zersetzung durch Erhitzen wahrscheinlich das Diphenimid (X) liefert:



0.2623 g Sbst.: 8.5 ccm 0.1-n. KOH.

$C_{18}H_{19}O_3N$ . Ber. Mol.-Gew. 297.2. Gef. Mol.-Gew. 309.

Das Diamid soll nun der Ausgangspunkt der weiteren Versuche sein. Es ist geplant, dasselbe nach Hofmann abzubauen und die Aminogruppen durch Wasserstoff zu ersetzen.

Eine ausführliche Mitteilung, welche diesen Bericht ergänzen und über den weiteren Fortgang der Arbeit berichten soll, wird seinerzeit in den Monatsheften für Chemie erfolgen.

Prag, den 2. März 1910.

### 109. H. Siedentopf:

#### Über die Umwandlung des Phosphors im Kardioid-Ultramikroskop.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. März 1910.)

Bringt man ein Stückchen weißen Phosphors in die Quarzkammer des Kardioid-Ultramikroskops<sup>1)</sup>, so läßt sich die Umwandlung in roten Phosphor bei etwa 1500-facher Vergrößerung bequem verfolgen. Die Ursache der Umwandlung ist das Licht, und zwar wesentlich das des sichtbaren Spektrums. Die langwelligen Strahlen werden durch lange Wasserkammern abgehalten und die kurzwelligen durch das Glas der Beleuchtungslinsen absorbiert. Die Erscheinung spielt sich nur im scharf umgrenzten Sehfeld des Kardioid-Kondensors ab, dessen Durchmesser durch das vom Kondensor entworfene Bild der Beleuchtungslinie bestimmt wird und nur einige Zehntel Millimeter beträgt. Als Lichtquelle dient eine Bogenlampe.

Verschiebt man das Präparat mikrometrisch und stellt eine bisher unbelichtete Stelle ein, so wiederholt sich der Vorgang, dessen einzelne Phasen folgende sind.

Fast momentan nach der Belichtung treten in dem vorher infolge des optisch leeren weißen Phosphors dunklen Sehfelde weiße, submikroskopische Pünktchen auf, im geringen Abstand von etwa ein halb  $\mu$ . Die Helligkeit dieser Teilchen nimmt infolge ihres Wachstums (vielleicht Lumineszenz?) rapid zu, so daß eine weitere Beobachtung wegen zu großer Lichtfülle unmöglich wird. Erst wenn man ein Kobaltglas auf das Okular legt, kann man den Vorgang weiter verfolgen.

Das Kobaltglas absorbiert die für das Auge besonders wirksamen gelben Strahlen, läßt aber blaue und rote Strahlen hindurch. Unter dem Schutz des Kobaltglases erkennt man nun leicht, daß sich die weißen Teilchen sämtlich in rote umwandeln. Die farbige Um-

<sup>1)</sup> Näheres hierüber vergl. H. Siedentopf, Über einen neuen Fortschritt in der Ultramikroskopie, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Ges. **12**, 6—47 [1910].