Endlich wurde noch die Löslichkeit von reiner Bernsteinsäure und der fraglichen Säure bestimmt, und gleichfalls vollkommene Uebereinstimmung gefunden.

100 Theile Wasser von 17° lösten 6.21 Theile Bernsteinsäure,
100 » » » 17.5 » 6.51 » »Pentacarbonsäure«.

Es hätte somit kein Zweifel an der Identität beider Säuren bestehen können, wenn nicht der Krystallhabitus der fraglichen Säure von dem der Bernsteinsäure durchaus verschieden gewesen wäre. Denn während bekanntlich Bernsteinsäure in derben Prismen krystallisirt, schied sich jene Säure sowohl aus heissen Lösungen wie auch aus langsam verdunstenden stets in kugelförmigen Aggregaten dünner, zum Theil haarfeiner Nadeln aus, und weder häufiges Umkrystallisiren, noch Zusatz von Bernsteinsäure bewirkte eine Aenderung der Krystallisation.

Es blieb mithin nur noch die Annahme übrig, dass eine geringe Beimengung einer fremden Säure, die durch Umkrystallisiren nicht wegzuschaffen war, die Krystallform der Bernsteinsäure in dieser eigenthümlichen Weise veränderte. Hr. Prof. O. Lehmann ¹⁾ hatte die Güte, hierüber Versuche anzustellen, wofür ich ihm zu bestem Danke verpflichtet bin. Dieselben ergaben die Richtigkeit jener Vermuthung, und zwar ist es wahrscheinlich eine Beimengung von Akonitsäure, welche die Aenderung der Krystallform veranlasst; wenigstens krystallisirt Bernsteinsäure, der man geringe Mengen Akonitsäure zugesetzt hat, in ganz ähnlicher Weise.

Das Auftreten der Bernsteinsäure ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt keine Condensation zwischen dem Akonitester und dem Aethenyltricarbonsäureester stattfindet; letzterer liefert dann bei der Verseifung die Bernsteinsäure. Ob die gewünschte Condensation sich unter anderen Bedingungen erzielen lässt, sollen weitere Versuche lehren.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

74. Otto Fischer und Otto Heiler: Ueber Oxydationsproducte der Orthodiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

O. Fischer und E. Hepp ²⁾ haben den sicheren Nachweis gebracht, dass das von P. Griess entdeckte rothe Oxydationsproduct von *o*-Phenylendiamin mit Eisenchlorid das salzaure Salz eines Dia-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 543.

²⁾ Diese Berichte 22, 355 u. 23, 841.

midophenazins ist. Letzteres wurde in Monamidophenazin übergeführt und aus diesem mittels salpetriger Säure Phenazin gewonnen. Es wurde ferner nachgewiesen, dass beide Amidogruppen benachbart sind, da das Diamidophenazin mit Benzil die Hinsberg'sche Chinoxalinreaction giebt. Die Stellung der beiden Amidogruppen ist jedoch noch nicht sicher bestimmt. Die Amidoreste können entweder die 1, 2- oder die 2, 3-Stellung einnehmen. Für die 2, 3-Stellung spricht vielleicht die Oxydation der Diamidoparatoluylsäure, welche Fr. Kehrman¹⁾ ausgeführt hat, wenn auch keineswegs irgend ein Beweis für den Zusammenhang dieses Productes mit dem Diamidophenazin erbracht ist.

Später²⁾ hat M. Schöpff bei der Oxydation des *o*-Amidodiphenylamins mit Eisenchlorid braune Nadeln mit grünlichem Reflex erhalten, deren Bildung er analog der Oxydation des *o*-Phenylendiamins auffasst. Dann haben O. Fischer und L. Sieder³⁾ gefunden, dass bei der Oxydation des Metaparatoluylendiamins, sowie des *o*-Amidoditolylamins rothe Körper entstehen, welche sauerstoffhaltig sind; endlich wurde⁴⁾ mitgetheilt, dass bei der Oxydation des Methylphenylendiamins mit Eisenchlorid metallisch glänzende, dunkelrothe Nadeln entstehen, und die nähere Untersuchung vorbehalten. Das hat nun die Herren Kehrman und Messinger⁵⁾ nicht abgehalten, zwei Monate später hierüber eine ebenfalls vorläufige Mittheilung zu machen.

Gleichzeitig führen sie Versuche an über die Oxydation des *o*-Aethylphenylendiamins, sowie des *o*-Amidodiphenylamins und kommen auf Grund von mangelhaften Analysen zu sehr eigenthümlichen, allerdings auch wieder vorläufigen, Resultaten. Bei der Oxydation dieser Substanzen soll Ammoniak austreten und eigenthümliche Azoniumbasen entstehen, deren salzsaure Salze noch Sauerstoff enthalten sollen. Hätten diese Herren ihre Substanzen genauer analysirt, so würden sie nicht zu solchen Vorstellungen gekommen sein. Wir werden zeigen, dass weder bei der Oxydation des Methylphenylendiamins noch bei der des *o*-Amidodiphenylamins Stickstoff austritt, dass vielmehr, wie M. Schöpff, der Entdecker des *o*-Amidodiphenylamins, richtig vorausgesagt hat, der Vorgang bei der Oxydation dieses Amins vollkommen dem Vorgang bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins entspricht. (O. Fischer und E. Hepp.)

¹⁾ Diese Berichte 22, 1983. ²⁾ Diese Berichte 23, 1843.

³⁾ Diese Berichte 23, 3798. ⁴⁾ Diese Berichte 24, 1843.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 46, 566.

⁶⁾ s. über die Nomenklatur O. Fischer und E. Hepp, Ann. d. Chem. 273.

Oxydation des Monomethyl-*o*-phenylendiamins.

3 g der Base wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 5 g concentrirter Salzsäure und 13 g concentrirter Eisenchloridlösung tropfenweise hinzugefügt. Die Mischung färbt sich alsbald intensiv roth und scheidet nach kurzer Zeit einen Krystallbrei von grünen, metallisch glänzenden Nadelchen des salzsauren Salzes der Oxydationsbase ab. Dasselbe ist nach dem Auswaschen mit Alkohol unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure eisenfrei und wurde noch mehrmals durch Umkrystallisiren aus 90 procentigem Alkohol unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure gereinigt. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator besass das Salz die Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_4Cl + HCl + 2H_2O$.

Analyse: Gef. Proc.: C 48.87, H 5.4, N 16.2, Cl 20.6; ber. Proc.: C 48.4, H 5.7, N 16.1, Cl 20.4.

Die Substanz gab nach dem Trocknen bei 120° .

Analyse: Gef. Proc.: H_2O 10.26; ber. Proc.: H_2O 10.37.

Das Salz enthält also 4 Stickstoff- und 2 Chloratome, während das aus wenig Wasser krystallisirte Salz nach Kehrmann und Messinger 3 Stickstoffatome und 1 Chloratom enthalten soll. Die Farbe des Salzes in Wasser und Alkohol ist intensiv roth, in conc. Schwefelsäure schön rosafarbig.

Dem Verhalten der entsprechenden Base nach liegt das Salz einer kräftigen Ammoniumbase vor. So kann man die Base nicht mit Ammoniak, sondern nur mit starker Kali- oder Natronlauge abscheiden; dieselbe bildet so ein schwarzes, harziges, in Wasser leicht lösliches Product, welches sehr zersetzlich ist. Wir haben trotzdem versucht, die Base zu analysiren und verfahren in folgender Weise: Das krystallisirte salzsaure Salz wurde in wenig Wasser gelöst, dann zunächst mit Ammoniak neutralisirt und mit verdünnter Natronlauge die Base gefällt. Das grünschwärze Oel wird beim Reiben mit einem Glasstab zu einem festen, rothen Pulver, welches sofort abgesaugt und mit Ammoniakwasser ausgewaschen wurde. Das rothe Pulver wurde dann einige Tage über Aetzkali im ausgesaugten Exsiccator getrocknet.

Analyse: Gef. Proc.: C 68.4, H 5.7, N 22.9; ber. für $C_{28}H_{30}N_8O$ Proc.: C 68.3, H 6.1, N 22.7.

Soviel sich nach diesen Befunden ergibt, ist das oben erwähnte Hydrochlorat das Salz einer Azoniumbase, $C_{14}H_{16}N_4O$

Es würde der Vorgang also vollständig

entsprechen der Oxydation gewisser *o*-Diamine zu Safraninen. Die

Oxydation des *o*-Amidodiphenylamins.
Die verdünnte alkoholische Lösung des *o*-Amidodiphenylamins wurde unter häufigem Umschütteln tropfenweise mit Eisenchloridlösung versetzt, wodurch sich aus der dunkelroth gefärbten Lösung schon nach kürzerer Zeit ein grünlich-brauner, krystallinischer Niederschlag abschied. Derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und mit Ammoniak gekocht. Man erhält so einen ziegelrothen Niederschlag, der aus einem Gemenge der Base und Eisenoxydhydrat besteht. Der scharf getrocknete Niederschlag wurde mit Benzol ausgekocht. Aus der abfiltrirten und eingeeengten Lösung schieden sich schöne braunrothe Blättchen von hohem Schmelzpunkt (bei 240° trat noch kein Schmelzen ein, während nach Kehrman und Messinger die Substanz bei 188—190° schmelzen soll) ab. Die Substanz wurde zur Analyse mehrmals aus Benzol oder Alkohol krystallisirt.

Die Base ist also sauerstofffrei. Es ist der Vorgang ihrer Bildung vollkommen analog, wie bereits bemerkt, der Bildung des Diamidophenazins aus *o*-Phenylendiamin.

Salzsaures Salz.

Das bei 120° getrocknete Salz ergab:

Wie sich durch Spaltung der Base mit Mineralsäuren ergibt, ist dieselbe ein Anilidobenzolindulin. Sie ist isomer mit dem von O. Fischer und Hepp beschriebenen Amidophenylindulin, $C_{24}H_{13}N_4$. Ihre Constitution wird demgemäss durch das Schema:

ausgedrückt.

Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck bei 150—160° lassen sich, je nachdem man verfährt, 2 Benzolindone erhalten:

B I. Anilidobenzolindon

B I. Oxybenzolindon

Darstellung der Spaltungsproducte.

2—3 g Oxydationsproduct werden mit etwas Alkohol und 10 bis 12 ccm verdünnter Schwefelsäure im Einschlussrohr auf 160° erhitzt. Hierbei entstehen zwei verschiedene Körper, von welchen je nach der Dauer des Erhitzens der eine oder andere in grösserer Menge auftritt.

Erhitzt man ca. 3 Stunden, so schlägt die anfangs violettrothe Farbe des Röhreninhaltes in eine braunrothe um und es scheiden sich grünliche Krystalle ab. Beim Versetzen des Inhalts mit überschüssiger Natronlauge fällt ein brauner flockiger Niederschlag heraus, während die alkalische Lösung sehr schwach roth gefärbt ist.

Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt.

Analyse: gef. Proc.: N 12.11; ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ Proc.: N 11.57.

Der Vorgang ist so zu deuten, dass Ammoniak austritt, welches auch nachgewiesen werden konnte, und Sauerstoff hierfür eintritt, was folgender Gleichung entspricht:

B I. Anilidobenzolindon.

Das B I. Anilidobenzolindon ist eine braune, in Nadelchen krystallisirende Substanz, welche, aus Benzol krystallisirt, einen bläulichen Oberflächenschimmer besitzt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst, welche Lösung beim Verdünnen mit Wasser roth wird.

Erhitzt man ca. 5—6 Stunden auf 160°, so schlägt die anfängliche Farbe vollständig in gelbbraun über und beim Behandeln mit Natronlauge geht der grösste Theil in Lösung, welche letztere roth gefärbt ist. Beim Zusatz von Essigsäure fällt ein orangerother Niederschlag heraus, der nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, orangerothern, glänzenden Nadelchen krystallisirt.

Analyse: Gef. Proc.: C 73.74, H 4.40, N 9.99; ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ Proc.: C 75, H 4.17, N 9.72.

Aus dem Ergebniss der Analyse, sowie aus dem Umstande, dass beim Einleiten von Wasserdampf in die alkalische Lösung des Röhreninhalts im Destillat Anilin nachgewiesen werden konnte, ist zu schliessen, dass dieses letztere Spaltungsproduct ein Oxybenzolidon vorstellt und der Process im Sinne der folgenden Gleichung vor sich geht:

oder:

Phenazin aus *o*-Amidodiphenylamin.

1 g Base wurde mit der ca. 10fachen Menge Bleioxyd gut gemischt und in einer kleinen Retorte vorsichtig erhitzt. Hierbei destillirte ein rothgelbes Oel über, welches zum Theil schon im Halse der Retorte krystallinisch erstarrte. Dieses Destillat lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol und wenig Wasser schöne hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 171°, welch letzterer genau dem des Phenazins entspricht. Das Product löste sich in conc. Schwefelsäure blutroth und beim Verdünnen mit Wasser mit gelber Farbe.

Der Vorgang entspricht folgender Gleichung:

Oxydation von *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamin.

Dieses Amin aus *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamin durch Reduction gewonnen (s. Ann. d. Chem. 255, 144) ist gewissermaassen als Anilido-*o*-amidodiphenylamin zu betrachten

Dasselbe lässt sich sehr leicht zu einem schönen blauen Farbstoff oxydiren, der nach seinen Eigenschaften der Indulingruppe zuzuzählen

ist. Jedoch verhält sich das Amin auch wie ein Paradiamin und kann durch vorsichtige Oxydation in ein Anilidophenylchinondiimid

übergeführt werden.

1 Theil *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamin, in 50 Theilen Aether gelöst, wurde allmählich mit 15 Theilen käuflichem Bleisuperoxyd versetzt und die Flüssigkeit etwa $\frac{1}{4}$ Stunde kalt geschüttelt. Die Lösung wird schön orangefarben. Die ätherische Lösung wurde verdampft und der halbfeste Rückstand mit warmem Petroläther behandelt. Dabei bleibt etwas Harz ungelöst, während aus der klaren Ligroinlösung nach längerem Stehen in der Kälte allmählich schöne orangerothe concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 98° sich abscheiden.

Analyse: gef. Proc.: C 79.3, H 6.0; ber. für $C_{18}H_{15}N$ Proc.: C 79.1, H 5.5.

Dieses Chinonimid geht schon beim Erwärmen mit Eisessig oder überhaupt in saurer alkoholischer Lösung nach kurzer Zeit in den erwähnten blauen Farbstoff über, der sich auch direct aus dem *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamin mit Eisenchlorid oder anderen Oxydationsmitteln gewinnen lässt. So erhält man direct das sehr schwer lösliche Nitrat durch vorsichtiges Oxydiren des Triamins mit verdünnter Salpetersäure.

Die Base des Farbstoffes wird am leichtesten rein aus dem Zwischenproduct (Anilidophenylchinondiimid) gewonnen, indem man die Eisessiglösung desselben einige Zeit bei 50° digerirt, dann mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge fällt. Durch Aufnehmen in Benzol, worin sich die Base mit stark rothvioletter Farbe löst, wurden schöne bronceglänzende Prismen gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 235° liegt. In Alkohol löst sich die Base mit blauer Farbe. In concentrirter Schwefelsäure violettroth, beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit blauer und scheidet das Sulfat in Flocken ab.

Analyse: Gef. bei 120° getrocknet Proc.: C 78.8, H 5.6, N 15.2; ber. für $C_{36}H_{28}N_6$ Proc.: C 79.4, H 5.1, N 15.5.

Seiner Bildungsweise gemäss dürfte dieses Indulin demgemäss in folgender Weise aufzufassen sein:

— 2 H = entweder I.

oder die isomere Form II.:

In Formel I. könnte natürlich die Chinonimidbindung auch mit dem andern Benzolkern stattfinden:

Die zwei Wasserstoffatome, welche nach obiger Gleichung austreten, verwandeln ein drittes Molekül Anilidochinonphenylimid in die Leukobase Amido-*m*-diphenylphenylendiamin. Letzteres liess sich auch aus der Benzolmutterlange der Farbbase gewinnen.

Bemerkenswerth ist ferner die Beobachtung, dass *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamin mit salpetriger Säure nicht etwa als Orthodiamin reagirt, sondern als Paradiamin. Man erhält daraus nicht etwa eine Azimidoverbindung, sondern ein Chinonimid (Anilidochinonphenylimid).

2 g der Base wurden in einem halben Liter Wasser unter Zusatz von 10 g concentrirter Salzsäure gelöst und dazu nach gutem Abkühlen eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 50 g Wasser allmählich zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich blau; nach 20 Minuten wurde alkalisch gemacht und mehrmals mit Aether extrahirt. Nach dem Behandeln des Aetherrückstandes mit Ligroin erhält man ziegelrothe Krystallwarzen vom Schmp. 125°. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe; beim Eingiessen in Wasser erhält man eine violette Lösung. In Eisessig löst sich das Product mit blauer Farbe, indem es in einen Farbstoff übergeht.

Analyse: Gef. Proc.: C 78.7, H 5.4, N 10.7; ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ Proc.: C 78.8, H 5.1, N 10.2.

Die salpetrige Säure eliminirt also eine Stickstoffgruppe. Wahrscheinlich entsteht zunächst durch Oxydation Anilidophenylechinonimid, in welchem dann die Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird.

Anilidochinonphenylimid.

Die Versuche über die Oxydationsproducte des *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamins rühren zum Theil von Hrn. Dr. S. Hegel her.

Ueber die Oxydationsproducte des *m-p*-Toluylendiamins sowie des *o*-Amidoditolylamins¹⁾ hoffen wir bald Weiteres mitzutheilen; entgegen den Mittheilungen von Kehrmann und Messinger²⁾, welche diese Substanzen den Azoniumbasen zutheilen wollen, halten wir dieselben nach ihrem Verhalten zu der Klasse der Benzolindone gehörig.

75. M. Schmoeger: Ueber den Phosphor im Moorboden.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Es ist durch verschiedene Autoren festgestellt, dass man durch directe, kalte Extraction des Moorbodens mit starken Mineralsäuren (12procentige Salzsäure) wesentlich weniger Phosphorsäure erhält, als bei der Analyse des veraschten Moores.

C. Eggertz und L. F. Nilson³⁾ erklären dies damit, dass ein Theil des vorhandenen Phosphors einen constituirenden Bestandtheil des organischen Radicals der »Mullkörper« ausmacht, dass der andere, direct extrahirbare Theil dagegen von vornherein in Phosphorsäure gebunden vorhanden ist. Unter Mullkörper versteht Eggertz die humusartige Substanz, die erhalten wird durch Behandeln des mittels kalter, verdünnter Salzsäure extrahirten Bodens mit kaustischem Ammoniak und Uebersättigen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure (Grandeau's matière noire).

In einer ausführlichen Abhandlung »Ueber die Phosphorsäure im Moorboden und ihre Bestimmung« schliesst sich C. L. Wiklund⁴⁾ der Ansicht von Eggertz an, dass im Moorboden ein Theil des vorhandenen Phosphors in Form von organischen Verbindungen vor-

¹⁾ O. Fischer und L. Sieder, diese Ber. 23, 3798.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 46, 566.

³⁾ Meddelanden från Königl. Landbruks-Academiens Experimental-fält. Stockholm 1888, No. 3 und 1889 No. 7. Referat in Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie 1889, S. 75 und 664.

⁴⁾ Mittheilungen der Moorversuchsstation zu Bremen von Professor Fleischer, Berlin 1891.