ähnlich ist. Auch dieser enthält eine Stickstoffsäure, denn er explodirt.

Nach diesen Erfahrungen prüfte Gerhardt noch mehrere andere Alkaloïde. Strychnin entwickelte zwar auch keine salpetrigen Dämpfe bei vorsichtigem Erwärmen, gab aber keinen salpetrigen Aether und verwandelte sich in einen gelbbraunen, nach dem Erkalten in Wasser chromgelben Körper.

Dagegen gab Narcotin, welches von verdünnter Salpetersäure unzersetzt gelöst wird, mit concentrirter Säure salpetrigsauren Aether. Anfangs färbt sich die Flüssigkeit nur blassgelblich, dann bei eingetretener Reaction entsteht eine eigenthümliche röthliche Masse; aber sowie sich die Masse mehr erhitzt, erscheinen auch salpetrige Dämpfe.

III.

Notiz über die Constitution des Anilins.

Von

Laurent.

(*Revue scientifique*, No. 56. Août 1844.)

Das Anilin ist zu betrachten als Benzin, worin ein Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Amid ersetzt ist. Man kann dieses auf drei verschiedene Weisen zeigen.

1) *Durch seine Darstellung mit Hülfe des Nitrobenzids.*

Die Constitution dieses Körpers ist durch die Formel $C_{12}H_{10}(N_2O_4)$ auszudrücken. Es ist überflüssig, bei dieser Zusammensetzung zu verweilen, da der Isomorphismus keinen Zweifel lässt, dass die Untersalpetersäure den Wasserstoff ersetzen kann.

Wenn man Nitrobenzid mit Schwefelwasserstoff behandelt, so werden die 4 Aeq. Sauerstoff herausgenommen und 2 Aeq. Wasserstoff verbinden sich mit dem Stickstoff zu Amid und somit zu Anilin, dessen Formel $C_{12}H_{10}(N_2H_4)$ sein muss.

2) *Durch seine Bildung mit Hülfe der Anthranilsäure.*

Wenn man diese in der Hitze zersetzt, so entwickelt sich Kohlensäure und man erhält Anilin. Ich habe in einer früheren

Abhandlung gezeigt, dass die Anthranilsäure Amidobenzoïnsäure und ihre Formel die folgende sei:

3) *Durch seine Darstellung mit Hülfe von Phensäure.*

Ammoniak und Phensäure verbinden sich bei Rothglühhitze nicht, weil phensaures Ammoniak schon bei der Destillation in Ammoniak und Phensäure zersetzt wird.

Die Frage, weshalb diese beiden Körper bei Rothglühhitze nicht Anilin geben, während sie dieses bei einer Temperatur von 200 bis 300° im verschlossenen Rohre geben, beantwortet sich folgendermaassen:

Nimmt man an, dass das Ammoniak bei sehr hoher Temperatur die Phensäure reduciren könne, so müssten 2 Aeq. Wasserstoff aus dem Ammoniak 2 Aeq. Sauerstoff der Säure aufnehmen, um 2 Aeq. Amid zu hinterlassen. Diese würden die 2 Aeq. ausgetretenen Sauerstoff ersetzen und man würde eine dem Anilin isomere Verbindung erhalten, die aber die Constitution der Phensäure hätte:

Erhitzt man aber Ammoniak und Phensäure im verschlossenen Rohre, so sind es nicht mehr diese beiden Körper, die auf einander reagiren. Das Rohr enthält Ammoniumphenat und nicht Ammoniak und Phensäure. Ist das Rohr geschlossen, so kann sich diese Verbindung nicht in Ammoniak und Phensäure zersetzen, weil das Ammoniak durch den Druck zurückgehalten wird; die Zersetzung ist jetzt der ähnlich, welche oxalsaures Ammoniak unter ähnlichen Umständen erleidet.

Wenn die Formel der Phensäure

Erhitzt man nun dieses Salz so, dass das Ammoniak nicht entweichen kann so muss die Reduction in der folgenden Weise stattfinden:

die folgenden Reactionen zeigen klar, dass die Anthranilsäure zur Benzoïnreihe gehört, dass sie Amid enthält, und in Folge dessen auch, dass das Anilin ein Amid ist.

Producte durch Einwirkung
erhöhter Temperatur:

Man sollte meinen, dass das Benzamid unter denselben Umständen Anilin geben müsste:

Allein Barreswill und Boudault erhielten, indem sie dieses versuchten, Bittermandelöl, Wasserstoff und Stickstoff:

Dieser Versuch ist sehr interessant, weil er zeigt, dass das Radical $\text{C}_{14} \text{H}_{12}$ grösseren Einfluss als die Affinität auf die Zersetzung hat.

In Bezug auf Affinität oder Stabilität des Kernes könnte man ferner die folgenden Erfahrungen berücksichtigen:

Die vorhergehenden Data zeigen, dass das Anilin ein Amid ist und dass es sich eben so mit dem Nicotin und den übrigen organischen Basen verhalten müsse. Sie bestätigen die Idee, welche Dumas über diese Arten von Verbindungen aufstellte, nur glaube ich, dass das Anilin sich auf gleiche Weise in einigen derselben vorfinde.

Mehrere Chemiker schreiben die basischen Eigenschaften der Gegenwart von Ammoniak darin zu und betrachten die Verbindungen als gepaarte, von Ammoniak und oxydirten oder nicht oxydirten Kohlenwasserstoffen.

Wenn man diesen Ausdruck gepaarter Verbindungen beibehält, sollte es dann nicht besser sein, die Chlorverbindungen z. B. als Chlorwasserstoffe, mit Radicalen gepaart, zu betrachten, so wie es die folgenden Beispiele zeigen?

Chlorkalium	$K + Cl_2,$
— Wasserstoff	$H_2 + Cl_2,$
— Wasserstoff, mit	
Ammoniak gepaart	$= H_2 (H_6 N_2) + Cl_2,$
— Wasserstoff mit Pla-	
tinammoniak	$= H_2 \left(\begin{smallmatrix} H_4 \\ Pt \end{smallmatrix} N_2 \right) + Cl_2,$
— Wasserstoff, mit	
Anil gepaart	$= H_2 (C_{12} H_{10} Ad) + Cl_2,$
— Wasserstoff, mit	
Nicotin gepaart	$= H_2 (C_{10} H_{10} Ad) + Cl_2,$
— Wasserstoff, mit	
Chinin gepaart	$= H_2 (Ch) Cl_2.$

Die Radicale dieser Verbindungen sind nicht hypothetisch wie alle diejenigen, welche man bis jetzt annimmt, und die Ammoniak-salze sind nicht von denen des Anilins und des Nicotins verschieden.

IV.

Einige Thatsachen zur Geschichte der Einwirkung der Salpetersäure auf organische stickstofffreie Körper.

Auszug aus einer Abhandlung, welche am 26. Januar 1845 in der Sitzung der Academie der Wissenschaften zu Turin gelesen wurde.

Von

A. Sobrero.

In einer Notiz über das flüchtige Oel der Birke, welche ich 1842 der *Société de Pharmacie* zu Paris vorzulegen die Ehre hatte, habe ich einige Thatsachen bekannt gemacht, welche die Einwirkung der Salpetersäure auf die flüchtigen Kohlenwasserstofföle, auf die ätherischen sauerstoffhaltigen Oele und die Harze