ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXVII. Bandes zweites Heft.

Beiträge zur Kenntniß der flüchtigen organischen
Basen;

von Dr. A. W. Hofmann,
Professor der Chemie in London.

III.

Einwirkung des Chlorecyans, Bromcyans und Jodcyans
auf Anilin.

Melanilin, eine neue gepaarte Base.

(Gelesen vor der „Chemical Society of London“ am 14. Juni 1848.)

Der ursprüngliche Zweck meiner Versuche über die Einwirkung des Cyangases auf Anilin war die Darstellung und das Studium einer dem Chloranilin, Bromanilin, Jodanilin und Nitranilin entsprechenden Cyanverbindung. Aus diesen Versuchen, welche ich unlängst beschrieben habe, ergab sich jedoch, daß dieser Körper auf dem angedeuteten Wege nicht erhalten werden kann, indem sich das Cyan direct mit dem Anilin verbindet *). Die Bildung des gedachten Productes bot übrigens Interesse genug, um einige andere Methoden zu versuchen, welche einen von dem früheren verschiedenen Erfolg zu versprechen schienen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. 129.

Die Idee lag nahe das Cyan in Gemeinschaft mit einem Elemente wirken zu lassen, dessen Verwandtschaft für den Wasserstoff ein Austreten desselben veranlassen und auf diese Weise den Eintritt des Cyans an dessen Stelle vermitteln konnte.

Das gasförmige, von Gay-Lussac untersuchte Chlorcyan, sowie Serullas's Bromcyan schienen die für den erwähnten Zweck geeignetsten Verbindungen.

Einwirkung des gasförmigen Chlorcyans auf Anilin.

Das gasförmige Chlorcyan erhält man bekanntlich durch Einleitung von Chlorgas in eine Auflösung von Blausäure in Wasser oder durch Einwirkung desselben auf befeuchtetes Cyanquecksilber.

Im Verlaufe der Arbeit versuchte ich beide Methoden, erkannte jedoch bald, dafs die Gegenwart von Wasser nicht ohne Einfluß auf die aus dem Anilin sich bildenden Producte war, und zog deshalb in den meisten Fällen die letztere Bereitungsart vor, welche das Gas ohne weiteres ziemlich trocken und überdies frei von Chlorwasserstoffsäure liefert. Bei der Behandlung des Anilins mit Chlorcyan ist es von Wichtigkeit, eine Beimengung freien Chlors zu vermeiden, welches durch Bildung von Trichloranilin und Chlorophenissäure den Proceß in hohem Grade complicirt; es muß daher stets ein Ueberschuß von Cyanquecksilber bei der Bereitung des Gases angewandt und die völlige Entfärbung der mit Chlor gefüllten Flaschen abgewartet werden, ehe man die Einwirkung beginnen läßt.

Um mich bei diesen Versuchen gegen das auf die Dauer unerträgliche Chlorcyangas zu schützen, liefs ich das Gas durch einen Aspirator langsam durch das zu sättigende Anilin saugen, indem ich der Luft durch eine feinausgezogene Röhre Eintritt in die mit dem Gase gefüllte Flasche gestattete. Mit Hülfe dieses

einfachen Apparates konnte ich den Strom beliebig reguliren, ohne einen Augenblick von dem Gase belästigt zu werden *).

Leitet man auf diese Weise Chlorcyangas (aus Cyanquecksilber dargestellt und nicht weiter getrocknet) in wasserfreies Anilin, so gibt sich sogleich durch beträchtliche Temperaturerhöhung eine lebhafte Reaction zu erkennen: das Gas wird begierig verschluckt, die Flüssigkeit nimmt eine dunkle Färbung an und verdickt sich nach und nach zu einer krystallinischen Masse, deren zunehmende Consistenz dem Gase bald den Weg versperrt, weshalb man sie durch Erwärmen eine Zeit lang geschmolzen erhalten muß, um die Einwirkung des Gases zu vollenden. Läßt man, wenn kein Gas mehr absorbiert wird, erkalten, so findet man jede Spur von krystallinischer Structur verschwunden; das Anilin hat sich in eine feste, durchsichtige, schwach braune Substanz verwandelt, welche sehr hartnäckig an den Wänden des Gefäßes anklebt. Gegen das Ende der Operation, sobald die Masse anfängt consistent zu werden, verlangsamt sich die Absorption des Chlorcyans in hohem Grade und eine große Menge geht in den Aspirator über. Zur Vermeidung dieses Verlustes liefs ich das Gas gewöhnlich durch drei hintereinander aufgestellte, zur Hälfte mit Anilin gefüllte, weite Probirröhren streichen.

Die obenerwähnte harzähnliche Substanz besteht ihrer Hauptmasse nach aus dem chlorwasserstoffsäuren Salze einer neuen organischen Basis, für welche ich aus weiter unten angeführten Gründen den Namen *Melanilin* vorschlage.

Diesem chlorwasserstoffsäuren Salze ist eine geringe, mit dem Wassergehalte des Chlorcyans wechselnde Menge eines

*) Wurde das Anilin direct in die mit Chlorcyangas gefüllten Flaschen gegossen, so entstand eine Doppelverbindung des neuen Productes mit dem zurückgebliebenen Quecksilberchlorid, welche die Reindarstellung in hohem Grade erschwerte. Ich gab daher dieses Verfahren schnell auf.

zweiten indifferenten Körpers beigemischt. Die Bildung dieser zweiten Substanz, auf welche ich ausführlich zurückkommen werde, verhinderte mich, zur Erzeugung von Melanilin die wässrige Chlorcyanlösung anzuwenden, welche man durch Behandlung von Blausäure mit Chlor erhält. Bei der Einwirkung dieser Lösung auf Anilin entstehen nur geringe Mengen von Melanilin, während der andere Körper als Hauptproduct auftritt.

Darstellung des Melanilins.

Das rohe Product der Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin löst sich, wenn die Behandlung lange genug fortgesetzt worden ist, beinahe vollständig in Wasser. In der Regel bleiben einige braune, in Säuren unlösliche Oeltropfen auf dem Filter zurück; die Lösung wird durch Sieden und durch Zusatz von ein wenig Chlorwasserstoffsäure beschleunigt. Ammoniak oder besser Kalilösung scheidet aus der filtrirten Flüssigkeit eine blendend weisse, zähe Substanz, welche nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. War die Einwirkung des Chlorcyans unvollkommen, so erfolgt dieses Festwerden nur allmählig, indem der ausgeschiedenen Base unverändertes Anilin beigemischt ist.

Um das auf diese Weise erhaltene rohe Melanilin zu reinigen, wird es mit kaltem Wasser gewaschen und nach der Entfernung des Chlorkaliums aus einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol ein bis zweimal umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Base in weissen Platten von vollkommener Reinheit.

Zusammensetzung des Melanilins.

Die Analyse der Base bot keine Schwierigkeit, indem sie selbst sowohl als ihre Verbindungen mit grosser Leichtigkeit verbrennen. Das Melanilin, sowie alle seine Verbindungen und Zersetzungsproducte, wurden bei 100° getrocknet.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten.

- I. 0,2414 Grm. Melanilin gaben 0,6500 Grm. Kohlensäure und 0,1382 Grm. Wasser.
 II. 0,3423 Grm. Melanilin gaben 0,9290 Grm. Kohlensäure und 0,2013 Grm. Wasser.
 III. 0,2258 Grm. Melanilin gaben 0,6104 Grm. Kohlensäure und 0,1333 Grm. Wasser.
 IV. 0,2282 Grm. Melanilin gaben 0,6180 Grm. Kohlensäure und 0,1277 Grm. Wasser.

Diesen Versuchszahlen entsprechen folgende Procente :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	73,44	74,01	73,72	73,85
Wasserstoff	6,36	6,53	6,55	6,21.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Bunsen gemacht. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten :

	Corr. Volum des feuchten Gasgemenges Temp. Bar.			
Niveau in der Wanne	260,0mm			
Niveau in der Röhre	118,0	116,7	13,6°	733,7mm
Quecksilbersäule	142,0.			

Auf 0° und 1000mm reducirtes trocknes Gasvolum = 64,49.

Nach Absorption der Kohlensäure :

	Corr. Vol. trocknen Stickstoffs Temp. Bar.			
Niveau in der Wanne	261,0mm			
Niveau in der Röhre	16,4	14,2	13,3°	735,4mm
Quecksilbersäule	244,6.			

Auf 0° und 1000mm reducirtes trocknes Stickstoffvolum = 6,64.

Verhältnifs der Kohlenstoff- und Stickstoffäquivalente :

$$64,49 - 6,64 : 6,64 = 100 : 11,48.$$

Aus diesem Verhältnifs ergibt sich mit Zugrundlegung des mittleren gefundenen Kohlenstoffgehaltes (73,75) ein Stickstoffgehalt von 19,75 pC.

Diese Zahlenresultate, sowie die Analyse verschiedener Salze führen für das Melanilin zu der Formel :

deren berechnete Werthe ich mit dem Mittel der Analyse zusammenstelle :

	Theorie	Mittel der Versuche
26 Aeq. Kohlenstoff	156 73,93	73,75
13 „ Wasserstoff	13 6,16	6,41
3 „ Stickstoff	42 19,91	19,75
1 „ Melanilin	211 100,00	99,91.

Diese Formel wurde durch zahlreiche Aequivalentgewichtsbestimmungen controlirt.

Die Analyse eines schön krystallisirten Platindoppelsalzes lieferte als Mittel von 4 weiter unten zu erwähnenden Bestimmungen 23,48 pC. Platin.

Fünf Bestimmungen gaben für ein ähnliches Golddoppelsalz 35,714 pC. Gold.

Aus dem Platinsalz abgeleitetes Aequivalent 214,02

Aus dem Goldsalz abgeleitetes Aequivalent 211,04

Mittel 212,53.

Theoretisches Aequivalent 211,00.

Eine gröfsere Uebereinstimmung kann kaum erwartet werden.

Aus der für das Melanilin aufgestellten Formel erklärt sich die Bildungsweise dieses Körpers durch die Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin mit grofser Leichtigkeit. Man sieht auf den ersten Blick, dafs das Melanilin durch das Zusammentreten von 2 Aeq. Anilin entstanden ist, welche in der Form von Chlorwasserstoffsäure ein Aeq. Wasserstoff verloren haben, an dessen Stelle eine proportionale Menge Cyan getreten ist.

Hat man zur Entfernung der kleinen Menge Wasser, welche sich stets in den Chlorcyanflaschen befindet, das Gas vor dem Eintritt in das Anilin durch eine Chlorcalciumröhre streichen lassen, so findet man in der That das Anilin seiner ganzen

Masse nach in chlorwasserstoffsaurer Melanilin verwandelt. Die Krystalle, welche sich im Beginne der Reaction bilden, sind chlorwasserstoffsaurer Anilin, welches sich nach und nach in das entsprechende Melanilinsalz verwandelt. Mit Berücksichtigung der Bildungsweise des Melanilins nimmt die rationelle Formel dieses Körpers folgende Gestalt an :

welche eine Verbindung von Anilin und Cyananilid repräsentirt.

Eine correspondirende Ammoniak-Verbindung ist bis jetzt nicht bekannt, allein man sieht sogleich, daß die neue Base eine gewisse Analogie mit dem von Liebig entdeckten Melamin darbietet *). Das Melamin kann als eine Verbindung angesehen werden, in welcher 3 Aequivalente Cyanamid zu einem basischen System zusammengetreten sind.

Eine dem Melamin correspondirende Anilinbase würde nach der Formel :

zusammengesetzt seyn :

In der neuen Verbindung haben wir ein Dritttheil dieses wahren Anilinmelamins :

mit einem Aequivalente Anilin zu einer gepaarten Base vereinigt, welche ebenfalls nur ein Aequivalent Säure sättigt. Der Name *Melanilin*, welchen ich für die neue Substanz vorgeschlagen habe, muß daher mehr als ein provisorischer, der Bequemlichkeit halber gewählter, betrachtet werden, an dessen

*) Diese Annal. Bd. V.

Stelle ein anderer, mehr rationeller treten muß, sobald unsere Ansichten über die Verbindungsweise der Elemente in dem Melanilin eine festere Begründung gewonnen haben.

Eigenschaften des Melanilins.

Die Base stellt im Zustande der Reinheit weisse, harte, zerreibliche Krystallblättchen dar, welche feucht der Luft ausgesetzt leicht einen Stich in's Röthliche erhalten. Die Krystalle sind vollkommen geruchlos, haben aber, besonders in alkoholischer Lösung, einen bitteren Geschmack, der eine Zeit lang haftet. Sie schmelzen bei etwa 120—130° zu einem schwachgefärbten Oele, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; erhitzt man sie aber bis 140 oder 150°, so tritt eine Zersetzung ein, indem farbloses Anilin überdestillirt, während eine durchsichtige, schwach braun gefärbte, amorphe Masse in der Retorte zurückbleibt. Ich gedenke auf diese Zersetzung im Besonderen zurückzukommen. Die Krystalle schwimmen auf Wasser, aber im geschmolzenen Zustande sinkt die Base unter.

Das Melanilin ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, in siedendem löst sich eine etwas gröfsere Menge, welche beim Erkalten in kleinen Blättchen herauskrystallisirt; Aether und Alkohol lösen die Base leicht, ebenso Methyloxydhydrat, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fette und ätherische Oele. Aus einer siedenden Mischung von Wasser und Alkohol, in welcher letzterer vorwaltet, krystallisirt das Melanilin am schönsten. Es setzt sich nämlich beim langsamen Erkalten in dünnen breiten Nadeln ab. Das Melanilin hat kaum eine Reaction auf Pflanzenfarben; Curcmapapier wird kaum verändert und nur empfindlichstes Lackmuspapier wird schwach gebläut. Die Lösungen seiner Salze ertheilen dem Fichtenholze keine gelbe Farbe; sie erleiden durch Chromsäure nicht die eigenthümliche Veränderung, welche die Anilinsalze charakterisirt. Man kann eine Melanilininlösung mit

verdünnter Chromsäure zum Sieden erhitzen, ohne dafs eine bemerkliche Reduction erfolgt; erst bei fortgesetztem Erhitzen zerfällt die Base nach und nach in andere Producte. Auch mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalke entsteht keine violette Färbung wie beim Anilin.

In Folge seiner geringen Löslichkeit bringt das Melanilin in wässriger Lösung nur mit wenigen Reagentien Niederschlag hervor. Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze werden nicht gefällt, schwefelsaures Zinkoxyd wird schwach getrübt. Schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid bewirken flockige Niederschläge, welche Doppelverbindungen der Base sind. Von diesen habe ich den Silberniederschlag etwas näher untersucht. Mit Platinchlorid und Goldchlorid entstehen prachtvolle Doppelverbindungen, deren ich später erwähnen werde.

Verbindungen des Melanilins.

Die Base löst sich sehr leicht und unter schwacher Wärmeentwicklung in allen Säuren auf und bildet mit den meisten wohl krystallisirbare, farblose oder schwach geröthete Salze, welche der doppelten Zersetzung fähig sind. Die Melanilinsalze von neutraler Zusammensetzung haben keine Reaction auf geröthetes Lackmuspapier. In ihrer Constitution sind sie denen des Ammoniaks vollkommen analog. Ihre Lösungen, welche sämmtlich einen intensiv bitteren Geschmack besitzen, werden von Ammoniak, vollständiger von Kali und Natron zerlegt, indem sich die Base als blendend weifser, schnell krystallisirender Niederschlag aussondert. Auch die kohlensauren Alkalien fällen das Melanilin unter Entwicklung von Kohlensäure. Das Melanilin steht hinsichtlich seiner basischen Eigenschaften dem Anilin sehr nahe; seine Lösung vermag kein Anilinsalz zu zerlegen, ebenso wenig aber werden die Melanilinsalze von Anilin zersetzt.

Ich habe verschiedene Melanilinsalze genauer untersucht,

um weitere Gewähr für die Richtigkeit der oben gegebenen Formel zu erhalten.

Schwefelsaures Melanilin.

Dieses Salz krystallisirt einige Zeit nach dem Vermischen der Lösungen in rhombischen Blättchen, welche zu Sternen vereinigt sind. Die Krystalle sind ziemlich schwerlöslich in kaltem, viel leichter löslich in siedendem Wasser. Auch Alkohol und Aether löst sie auf. Eine Schwefelsäurebestimmung gab folgendes Resultat :

0,3585 Grm. schwefelsaures Melanilin, bei 100° getrocknet, gaben 0,1572 Grm. schwefelsauren Baryt.

Dieser Bestimmung entspricht die Formel :

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Theorie	Versuch
1 Aeq. Melanilin	211 81,16	"
1 Aeq. Schwefelsäurehydrat	49 18,84	18,42
	260 100,00.	

Salpetersaures Melanilin.

Diese Verbindung krystallisirt am besten unter allen Melanilinsalzen; sie scheidet sich aus siedender Lösung beim Erkalten in Nadeln und zwar so vollständig aus, daß die Mutterlauge nicht mehr von Ammoniak, und von Kali nur noch schwach getrübt wird. Diese Schwerlöslichkeit erlaubte mir im Laufe der Untersuchung mehrfach Salpetersäure als Reagens auf Melanilin anzuwenden. Das Salz ist gleichfalls in heissem Alkohol, kaum aber in Aether löslich, es ist luftbeständig, nimmt aber beim Aufbewahren schnell eine rothe Tinte an. Die Analyse führte zu der Formel

Es gaben nämlich :

0,2831 Grm. salpetersaures Melanilin 0,5872 Grm. Kohlensäure und 0,1318 Grm. Wasser.

	Theorie		Versuch
26 Aeq. Kohlenstoff	156	56,93	56,57
14 Aeq. Wasserstoff	14	5,10	5,17
4 Aeq. Stickstoff	56	20,43	„
6 Aeq. Sauerstoff	48	17,54	„
1 Aeq. salpetersaur. Melanilin	274	100,00.	

Saures oxalsaures Melanilin.

Es wird durch Uebersättigungen der Base mit Oxalsäure erhalten und gleicht im Aeußeren vollkommen dem schwefelsauren Salze. Die Krystalle sind in kaltem Wasser und Alkohol schwerlöslich, in der Siedehitze lösen sie sich leicht; in Aether sind sie fast unlöslich.

Beim Erhitzen entwickelt das oxalsaure Salz gleiche Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd und es destillirt Anilin, begleitet von demselben durchdringend riechenden Körper, den ich bei der Beschreibung des Cyananilins *) zu erwähnen Gelegenheit hatte. Gegen Ende der Operation legen sich grofse strahlige Krystalle in dem Hals der Retorte an und es bleibt ein durchsichtiger, harzartiger Rückstand, ähnlich dem, welchen man beim Erhitzen des Melanilins erhält.

Zu der folgenden Analyse wurden Salze von verschiedener Darstellung verwendet, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt worden waren.

I. 0,5560 Grm. Salz, mit Ammoniak zerlegt und mit Chlorcalcium gefällt, gaben nach dem Glühen des oxalsauren Kalkes 0,1840 Grm. kohlensauren Kalk.

II. 0,491 Grm. Salz gaben 1,0866 Grm. Kohlensäure und 0,2302 Grm. Wasser.

*) Diese Annalen. Bd. LXVI. S. 137.

Diese Versuche zeigen, daß das untersuchte Salz ein saures ist, zusammengesetzt nach der Formel

welcher folgende Werthe entsprechen :

	Theorie		Versuch I.
	211	70,10	
1 Aeq. Melanilin	211	70,10	"
2 " Oxalsäurehydrat	90	29,90	29,73
1 " saures oxalsaures Melanilin	301	100,00.	
	Theorie		Versuch II.
	180	59,80	
30 Aeq. Kohlenstoff	180	59,80	60,35
15 " Wasserstoff	15	4,98	5,20
3 " Stickstoff	42	13,95	"
8 " Sauerstoff	64	21,27	"
1 " saures oxalsaures Melanilin	301	100,00.	

Phosphorsaures Melanilin.

Die phosphorsauren Salze des Melanilins sind sehr löslich und krystallisiren nur allmählig; ich habe sie nicht weiter untersucht.

Chlorwasserstoffsäures Melanilin.

Von allen Melanilinsalzen das löslichste. Die Lösung der Base in Chlorwasserstoffsäure krystallisirt nicht durch freiwilliges Verdampfen an der Luft. Neben Schwefelsäure oder im Wasserbade trocknet sie zu einem schwach gefärbten durchsichtigen Gummi ein, welches nur sehr allmählig krystallinisch wird. Es ist deshalb schwierig, das Salz in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Ich suchte daher die Zusammensetzung durch Bestimmung der Gewichtszunahme zu ermitteln, welche die Base durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und Eintrocknen erfährt. Allein es scheint, daß auf diese Weise sich nicht alle Chlorwasserstoffsäure wieder entfernen läßt. Ich erhielt bei einem solchen Versuche 16 pC. Chlorwasserstoff-

säure, statt 14,74 pC., welche der Formel

entsprechen.

Bromwasserstoffsäures Melanilin.

Es ist ebenfalls außerordentlich löslich, indessen weniger als das chlorwasserstoffsäure Salz und kann ohne Schwierigkeit in schönen sternförmig vereinten Nadeln krystallisirt erhalten werden. Es ist, dem entsprechenden Cyananilinsalz ähnlich, weniger löslich in concentrirter Bromwasserstoffsäure als in Wasser. Die Analyse führte zu der Formel

Es gaben nämlich 0,3494 Grm. bromwasserstoffsäures Melanilin 0,2252 Grm. Bromsilber.

	Theorie		Vers.
1 Aeq. Melanilin	211,00	72,70	„
1 „ Bromwasserstoffsäure	79,26	27,30	27,42
1 „ bromwasserstoffsäures Melanilin	290,26	100,00.	

Jodwasserstoffsäures Melanilin.

Die Base wird durch eine concentrirte Auflösung von Jodwasserstoffsäure in ein gelbes Oel verwandelt, welches zu Boden sinkt und nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Siedendes Wasser löst die Krystalle; beim Erkalten scheiden sich wieder Oeltropfen aus, welche nur allmählich erstarren. Das Salz löst sich gleichfalls in Alkohol. Mit der Luft in Berührung zersetzt es sich schnell, indem die Jodwasserstoffsäure unter Freiwerden von Jod zerstört wird.

Das zu der folgenden Analyse verwendete Salz hatte sich schon oberflächlich zerlegt, weshalb der Jodgehalt etwas zu niedrig ausfiel.

0,6727 Grm. jodwasserstoffs. Salz gaben 0,4575 Grm. Jodsilber.

Die Formel

verlangt

	Theorie		Vers.
1 Aeq. Melanilin	211,00	62,36	„
1 „ Jodwasserstoffsäure	127,36	37,64	36,96
1 „ jodwasserstoffsäures Melanilin	338,36	100,00.	

Fluorwasserstoffsäures Melanilin.

Das Salz bildet sich leicht beim Auflösen von Melanilin in verdünnter Fluorwasserstoffsäure. Es kann in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden, die aber stets eine röthliche Farbe haben. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol.

Melanilin-Platinchlorid.

In der Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes bewirkt Zusatz von Platinchlorid einen schwach krystallinischen, blafs-gelben Niederschlag. Das Filtrat liefert nach einiger Zeit undeutliche oraniengelbe Krystalle. Niederschlag und Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung. Das Platinsalz löst sich in geringer Menge in siedendem Wasser, die Lösung setzt beim Abkühlen gleichfalls die gelben Krystalle ab. Es ist noch weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Die Analyse sehr verschiedener Präparate gab folgende Resultate :

- I. 0,5585 Grm. Platinsalz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,7621 Grm. Kohlensäure und 0,1836 Grm. Wasser.
- II. 0,6875 Grm. Platinsalz mit Kalk geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gaben 0,7085 Grm. Chlorsilber.
- III. 0,3707 Grm. Platinsalz hinterliessen 0,0871 Grm. Platin.
- IV. 0,5030 Grm. des heifsgefällten Platinsalzes gaben 0,1187 Grm. Platin.

V. 0,2670 Grm. Platinsalz gaben 0,0623 Grm. Platin.

Die folgende Bestimmung wurde mit dem krystallisirten Salze gemacht.

VI. 0,3697 Grm. Platinsalz gaben 0,087 Grm. Platin.

	In Procenten :					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	37,21	"	"	"	"	"
Wasserstoff	3,65	"	"	"	"	"
Chlor	"	25,49	"	"	"	"
Platin	"	"	23,49	23,59	23,33	23,53.

Die Formel

verlangt folgende Werthe :

	Theorie.		Mittel der Versuche
26 Aeq. Kohlenstoff	156,00	37,39	37,21
14 " Wasserstoff	14,00	3,35	3,65
3 " Stickstoff	42,00	10,09	"
3 " Chlor	106,50	25,52	25,49
1 " Platin	98,68	23,65	23,48
1 " Platinsalz	417,18	100,00	

Melanilin-Goldchlorid.

Vermischt man eine nicht zu concentrirte Auflösung von chlorwasserstoffsauerm Melanilin mit Goldchlorid, so nimmt die Flüssigkeit alsbald eine tiefgelbe Farbe an und wird trübe und undurchsichtig. Nach einer halben Stunde klärt sie sich und ist nun mit prachtvollen goldglänzenden Nadeln durchzogen. War die Lösung concentrirt, so bewirkt Goldchlorid sogleich einen reichlichen gelben Niederschlag. Das Salz ist schwerlöslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol und außerordentlich löslich in Aether. Schüttelt man den in Wasser vertheilten Niederschlag mit Aether, so erhält man eine tiefgefärbte ätherische Lösung des Salzes, welche auf dem farblosen Wasser schwimmt. Ueberläßt man eine solche Flüssigkeit freiwilliger Verdunstung, so sinkt die ätherische Lösung bei einem gewissen Concentra-

tionsgrade in Gestalt rubinrother Oeltropfen unter und erstarrt auf dem Boden der Gefäße nach einiger Zeit zu prachtvollen vierseitigen Prismen.

Bei der Analyse gaben

I. 0,6791 Grm. aus Aether krystallisirtes Goldsalz 0,7125 Grm. Kohlensäure und 0,1635 Grm. Wasser.

II. 0,215 Grm. Goldsalz gaben 0,0765 Grm. Gold.

III. 0,8259 Grm. Goldsalz gaben 0,2956 Grm. Gold.

Die Bestimmungen II und III sind mit gefällttem Goldsalz gemacht, für die folgenden wurden aus Aether krystallisirte Präparate angewendet.

IV. 0,2785 Grm. Goldsalz hinterliessen beim Verbrennen 0,0995 pC. Gold:

V. 0,3374 Grm. Goldsalz gaben 0,1207 Grm. Gold.

VI. 0,3663 Grm. Goldsalz gaben 0,1309 Grm. Gold.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	28,61	"	"	"	"	"
Wasserstoff	2,67	"	"	"	"	"
Gold	"	35,58	35,79	35,72	35,77	35,73

Aus diesen Procenten folgt die Formel :

welche folgende Werthe verlangt :

		Theorie		Mittel d. Vers.
26 Aeq.	Kohlenstoff	156,00	28,32	28,61
14 "	Wasserstoff	14,00	2,54	2,67
3 "	Stickstoff	42,00	7,62	"
4 "	Chlor	142,00	25,81	"
1 "	Gold	196,66	35,71	35,71
1 "	Melanilin - Goldchlorid	550,66	100,00.	

Melanilin und salpetersaures Silberoxyd.

Eine alkoholische Melanilinlösung giebt mit einer Lösung

von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, welcher sich schnell in Form einer harzartigen Materie an den Wänden des Glases anlegt. Ich sammelte diese Masse mit einem Glasstab und rieb sie, um freies Melanilin zu entfernen, mit Alkohol zu einem feinen Pulver, welches noch überdies mit Alkohol gewaschen wurde (I.). Bei einem Versuche sie aus Alkohol umzukrystallisiren, zerlegte sie sich, unter Ausscheidung von metallischem Silber. Man erhält dieselbe Verbindung in harten abgerundeten Krystalldrusen, wenn man alkoholische Lösungen von Melanilin und salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Die Flüssigkeit bleibt einige Stunden klar und setzt alsdann die Verbindung langsam ab (II.)

Beide Präparate verbrannten ausserordentlich schwierig.

I. 0,2492 Grm. Silbersalz hinterliessen 0,043 Grm. metallisches Silber.

II. 0,320 Grm. Silbersalz gaben 0,057 Grm. Silber.

In Procenten:

	I.	II.
Silber	17,41	17,81.

Der gefundene Silbergehalt entspricht annähernd der Formel

	Theorie		Mittel d. Vers.
2 Aeq. Melanilin	422	72,28	"
1 " Silber	108	18,25	17,61
1 " Salpetersäure	62	10,47	"
1 " Melanilin-Silbernitrat	592	100,00.	

Ich hatte nicht Zeit genug, diese etwas ungewöhnliche Zusammensetzung durch weitere Versuche zu controliren.

Quecksilberchlorid bewirkt in Melanilinlösungen einen weissen Niederschlag, der sich leicht in einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure löst. Aus der Lösung schiefen beim freiwilligen Verdampfen lange weisse Nadeln an.

Metamorphosen des Melanilins.

Die folgenden Seiten enthalten eine Reihe von Beobachtungen über die Veränderungen, welche das Melanilin unter dem Einflusse verschiedener Agentien erfährt. Allein die Verwandlungen dieser Base sind so mannichfaltig, ihre Abkömmlinge verzweigen sich nach so vielen Richtungen, daß die folgenden Bemerkungen nur als ein erster Beitrag zu diesem Theile der Geschichte unserer Base betrachtet werden müssen. Ich hoffe, sobald ich Muße finden werde, auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Einwirkung des Chlors auf Melanilin, Dichloromelanilin.

Die völlige Umbildung des Anilins unter dem Einflusse des Chlors, liefs eine noch entschiedenere Einwirkung auf das Melanilin erwarten, indem diese Base offenbar eine Verbindung höherer Ordnung darstellt. Es war nicht unwahrscheinlich, daß sich in dieser Reaction einige Aufschlüsse über die wahre Verbindungsweise der Elemente in dem Melanilin ergeben würden. Diese Erwartung ist bis jetzt unerfüllt geblieben, indem sich die Wirkung des Chlors, soweit ich sie wenigstens bis jetzt studirt habe, als ein einfacher Substitutionsproceß geltend macht.

Wird eine Auflösung von chlorwasserstoffsauerm Melanilin mit einem großen Ueberschuß von Chlorwasser vermischt, so schlägt sich der ganze Gehalt an Basis in Gestalt einer harzigen Masse nieder, welche nach einiger Zeit erhärtet, aber keine Spur von Krystallisation zeigt. Die filtrirte Lösung wird nicht länger von einem Alkali gefällt. Der harzartige Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besitzt weder basische noch saure Eigenschaften. Ich habe ihn nicht analysirt, aber sein ganzes Verhalten charakterisirt ihn als ein Substitutionsproduct, welches zu dem Melanilin in demselben Verhältniß steht, wie das Trichloranilin zu dem Anilin.

Setzt man einer Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Melanilin allmählig Chlorwasser in kleinen Portionen zu, so trübt sich die Flüssigkeit nach jedem Zusatze, wird aber beim Umschütteln wieder klar. Man trifft ohne Schwierigkeit den Punkt, wenn sich der ausgeschiedene harzartige Körper nicht länger wieder auflöst. Filtrirt man jetzt, so setzt die bis zur Krystallhaut abgedampfte Lösung beim Abkühlen sternförmig vereinte weißfe Krystallnadeln ab. War zu weit abgedampft worden, so scheidet sich ein gelbliches Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrt.

Die Krystalle sind das chlorwasserstoffsauere Salz einer chlorhaltigen Base, welche ich *Dichloromelanilin* nennen will. Es löst sich mit Leichtigkeit in Aether; auch ziemlich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser. Aus der wässerigen Lösung scheidet Ammoniak die Base in blendend weißen Flocken, welche aus Alkohol in harten Krystallblättchen anschieszen. Ich habe weder das chlorwasserstoffsauere Salz, noch die Base selbst analysirt, da ich die analogen Bromverbindungen mit Sorgfalt untersucht habe. Aus den folgenden Versuchen über das Platinsalz ergibt sich indeß mit unzweifelhafter Gewißheit, daß dieser Körper in der That Dichloromelanilin

ist.

Dichloromelanilin – Platinchlorid.

Die Lösung des chlorwasserstoffsaueren Salzes giebt, mit Platinchlorid versetzt, ein schön orangengelbes krystallinisches Platinsalz, welches durch Waschen mit Aether leicht rein erhalten werden kann.

Die Analyse gab folgende Resultate :

0,3435 Grm. Platinsalz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4039 Grm. Kohlensäure und 0,0785 Grm. Wasser.

0,1976 Grm. Platinsalz hinterließen 0,0400 Grm. Platin.

Die diesen Versuchszahlen entsprechenden Procente führen genau zu der Formel :

wie man aus folgender Zusammenstellung sieht :

		Theorie		Versuch
26 Aeq.	Kohlenstoff	156,00	32,08	32,06
12 "	Wasserstoff	12,00	2,46	2,54
3 "	Stickstoff	42,00	8,63	"
5 "	Chlor	177,50	36,54	"
1 "	Platin	98,68	20,29	20,24
1 "	Dichloromelanilin- Platinchlorid	486,18	100,00.	

Einwirkung des Broms auf Melanilin.

Die Erscheinungen, welche bei der Behandlung einer Lösung von chlorwasserstoffsauerm Melanilin mit Brom beobachtet werden, sind identisch mit den bei der Einwirkung des Chlors beschriebenen.

Die weissen Krystallsterne, welche beim Erkalten der abgedampften Lösung anschiefsen, sind die Chlorwasserstoffsäureverbindung einer bromirten Base.

Dibromomelanilin.

Die Lösung des eben angeführten Salzes scheidet auf Zusatz von Ammoniak eine weisse Krystallmasse aus, welche aus siedendem Alkohol in schönen weissen Schuppen anschiefst. Diese Krystalle sind Dibrommelanilin :

wie sich aus folgender Analyse ergibt :

0,3980 Grm. Base, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,6180 Grm. Kohlensäure und 0,1000 Grm. Wasser.

		Theorie		Versuch
26 Aeq.	Kohlenstoff	156,00	42,67	42,37
11 "	Wasserstoff	11,00	3,00	2,80 *)
3 "	Stickstoff	42,00	11,49	"
2 "	Brom	156,52	42,84	"
1 "	Dibromomelanilin	365,52	100,00.	

Das Dibromomelanilin ist beinahe unlöslich in Wasser, es löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen besitzen einen höchst bitteren Geschmack.

Beim Erhitzen verhält sich dieser Körper dem Melanilin ganz ähnlich. Wird nämlich die Temperatur über den Schmelzpunkt der Base gesteigert, so entwickelt sich ein farbloser Dampf, welcher sich im Hals der Retorte zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet und nach einiger Zeit zu einer schwach gelblich gefärbten Krystallmasse erstarrt. Diese Krystallmasse ist reines *Bromanilin*. In der Retorte bleibt eine harzige Masse zurück von durchaus ähnlicher Beschaffenheit, wie der Rückstand, welchen man bei der Destillation des Melanilins erhält. Diese Zersetzung bietet ein besonderes Interesse, indem sie uns einen Weg zeigt, das Bromanilin (und natürlich auch das Chloranilin) direct aus dem Anilin zu erhalten, während diese Verbindungen bisher allein aus dem Bromisatin und Chlorisatin dargestellt werden konnten.

Ich habe nur das chlorwasserstoffsäure Salz und die Platinverbindung des Dibromomelanilins analysirt.

Chlorwasserstoffsäures Dibromomelanilin.

Es krystallisirt in weißen Nadeln von seidigem Glanze und gewöhnlich sternförmig vereinigt. Beim langsamen Erkalten werden diese Nadeln nicht selten von der Länge eines Centi-

*) Der Wasserstoffverlust war durch Benetzung des zu kalt gehaltenen Korks veranlaßt worden.

meters erhalten. Sie sind schwerlöslich in Wasser und schmelzen in einer unzureichenden Menge siedenden Wassers zu einem gelblichen Oele, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Bei der Analyse lieferten :

0,2866 Grm. chlorwasserstoffs. Dibromomelanilin 0,1038 Grm. Chlorsilber = 9,19 pC. Chlorwasserstoffsäure.

Der Formel :

entsprechen folgende Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Dibromomelanilin	365,52	90,92	"
1 "	Chlorwasserstoffsäure	36,50	9,08	9,21
1 "	chlorwasserstoffsäures Dibromomelanilin	402,02	100,00.	

Dibromomelanilin – Platinchlorid.

Eine heisse Lösung des vorigen Salzes liefert auf Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung einen orangengelben Niederschlag, der beim Erkalten in prachtvollen goldglänzenden Schuppen krystallisirt. Er ist beinahe unlöslich in kaltem Wasser, in Aether löst er sich wenig, etwas mehr in Alkohol.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,3740 Grm. Platinsalz gaben 0,3768 Grm. Kohlensäure und 0,0781 Grm. Wasser.

II. 0,2220 Grm. Platinsalz hinterliessen 0,0380 Grm. Platin.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	27,45	"
Wasserstoff	2,32	"
Platin	"	17,11

entsprechend der Formel :

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		Theorie		Versuch
26 Aeq.	Kohlenstoff	156,00	27,28	27,45
12 "	Wasserstoff	12,00	2,09	2,32
3 "	Stickstoff	42,00	7,38	"
2 "	Brom	156,52	27,37	"
3 "	Chlor	106,50	18,62	"
1 "	Platin	98,68	17,26	17,11
1 "	Dibromomelanilin- Platinchlorid	571,70	100,00.	

Einige Versuche, welche in der Absicht angestellt worden, Substitutionsproducte zu erlangen, welche weniger oder mehr Brom enthalten als das Dibromomelanilin, mögen noch kurz angeführt werden.

Setzt man zu einer Auflösung von chlorwasserstoffsauerm Melanilin Brom und alsdann Ammoniak, lange bevor sich auf Zusatz von Brom eine bleibende Trübung zeigt, so entstehen Niederschläge, welche eine geringere Menge Brom enthalten. Ich habe einige derselben in der Weise untersucht, daß ich sie nach dem Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure löste und mit Platinchlorid fällte. Die Platinverbindungen hinterließen nach dem Glühen wechselnde Mengen Platin, welche sich jedoch meist dem theoretischen Platingehalt eines Monobromomelanilin-Platinchlorids näherten. Die Existenz einer solchen Verbindung ist indessen durch diese Versuche keineswegs erwiesen. Die analysirten Verbindungen können ebensowohl als Gemenge von Melanilin und Dibromomelanilin gelten, und diese Ansicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn wir uns der Bildungsweise des Melanilins erinnern, zu dessen Construction 2 Aequivalente Anilin verwendet worden sind.

Bei längerer Einwirkung des Broms auf Melanilin verlieren sich die basischen Eigenschaften immer mehr, bis zuletzt ein völlig indifferenter harzartiger Körper sich bildet, welchen ich nicht analysirt habe. Er enthält wahrscheinlich 6 Aequivalente

Brom und repräsentirt in der Melanilinreihe das Tribromanilin. Es läßt sich vermuthen, daß zwischen diesem Endglied der Reihe und dem Dibromomelanilin noch eine bestimmte Verbindung existirt, allein bei der rasch abnehmenden Krystallisationsfähigkeit dieser Producte dürfte es schwer werden, eine vollkommene Trennung zu bewirken.

Ich habe nur noch folgenden Versuch anzuführen. Zu einer mit Brom behandelten Lösung von chlorwasserstoffsauerm Melanilin, aus welcher sich eine Krystallisation von chlorwasserstoffsauerm Dibromomelanilin abgesetzt hatte, wurde von neuem Brom gegossen. Beim Abdampfen schieden sich gelbe durchsichtige Oeltropfen aus, welche nach einiger Zeit schwach krystallinisch erstarrten. Die alkoholische, mit viel Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung gab mit Platinchlorid einen rothen harzartigen Niederschlag, der allmählig krystallinisch wurde. Zur Reinigung wurde diese Masse in einer großen Menge siedenden Alkohols gelöst, aus welchem sie sich beim Abkühlen vollständig in krystallinischen Krusten ausschied.

Nach einer Platinbestimmung *) wäre dieser Niederschlag *Tribromomelanilin-Platinchlorid*. Die Existenz einer solchen Verbindung ist aber durch einen so unvollständigen Versuch keineswegs erwiesen.

Einwirkung des Jods auf Melanilin.

Es gelang mir nicht, die jodirte Base durch Behandlung von Melanilin mit Jod zu erhalten. Wird die Auflösung des chlorwasserstoffsaueren Melanilins mit einem Ueberschuß alkoholischer Jodlösung behandelt, so schlägt sich eine schwarze, zähe Masse nieder, während kaum eine Spur eines basischen Productes in Auflösung bleibt. Setzt man nur wenig Jodlösung

*) 0,3824 Grm. Platinsalz hinterließen 0,0574 Grm. = 15,00 pC. Platin. Die gedachte Verbindung würde 15,20 pC. Platin enthalten.

zu, so erzeugt sich dieselbe harzartige Masse in geringerer Menge; allein die in Lösung bleibende Base ist unverändertes Melanilin.

Das Dijodomelanilin läßt sich indessen leicht gewinnen, indem man eine ätherische Lösung von Jodanilin mit Chlorcyan behandelt. Leitet man einen Strom dieses Gases in die Lösung, so erscheint alsbald ein krystallinischer Niederschlag von chlorwasserstoffsauerm Jodanilin; durch längere Behandlung verschwinden diese Krystalle wieder, indem sich das Jodanilin seiner ganzen Masse nach in eine durchsichtige harzartige Materie verwandelt, welche nur allmählig krystallinische Beschaffenheit annimmt. Diese Masse besteht beinahe vollständig aus chlorwasserstoffsauerm Dijodomelanilin.

Dieses Salz gleicht in hohem Grade den entsprechenden Verbindungen der chlorirten und bromirten Basen. Es ist nur wenig in Wasser löslich und setzt sich aus siedender Lösung in Gestalt von öligen Tropfen ab, welche sich sehr langsam in schöne weiße Krystallsterne verwandeln. Ich habe dieses Salz nicht weiter analysirt.

Dijodomelanilin.

Ammoniak oder besser Kali fällt aus dem vorhergehenden Salze einen weißen Niederschlag, der aus Alkohol krystallisirt, obwohl weniger deutlich als die correspondirende Chlor- und Brombase, denen das Dijodomelanilin in jeder andern Beziehung gleicht.

Die Verbrennung dieses Körpers gab einen etwas größeren Wasserstoffüberschuß als gewöhnlich, wahrscheinlich von einer kleinen Menge Jod herrührend, welche in die Chlorcalciumröhre mit übergerissen worden seyn mag.

0,3255 Grm. Dijodomelanilin gaben 0,4046 Grm. Kohlensäure und 0,0795 Wasser.

Die Formel :

verlangt die folgenden Werthe :

		Theorie		•	Versuch
		156,00	33,78		
26 Aeq.	Kohlenstoff	156,00	33,78		33,90
11 "	Wasserstoff	11,00	2,37		2,71
2 "	Jod	252,72	54,76		"
3 "	Stickstoff	42,00	9,09		"
1 "	Dijodomelanilin	461,72	100,00.		

Dijodomelanilin - Platinchlorid.

Um die Formel des Dijodomelanilins zu controliren, stellte ich das Platinsalz der Base dar; es gleicht den Platinverbindungen der Brombase, ist aber weniger krystallinisch.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,2580 Grm. Platinsalz gaben 0,2195 Grm. Kohlensäure und 0,0490 Grm. Wasser.

II. 0,1310 Grm. Platinsalz hinterliessen 0,0192 Grm. Platin.

III. 0,2315 Grm. Platinsalz gaben 0,0340 Grm. Platin.

In Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	23,20	"	"
Wasserstoff	2,11	"	"
Platin	"	14,66	14,68 ,

entsprechend der Formel :

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		Theorie		•	Versuch
		156,00	23,35		
26 Aeq.	Kohlenstoff	156,00	23,35		23,20
12 "	Wasserstoff	12,00	1,79		2,11
2 "	Jod	252,72	37,86		"
3 "	Stickstoff	42,00	6,18		"
3 "	Chlor	106,50	15,95		"
1 "	Platin	98,68	14,77		14,67
1 "	Dijodomelanilin- Platinchlorid	667,90	100,00.		

Die Bildung des Dijodomelanilins stellt sich einfach in folgender Gleichung dar :

Einwirkung der Salpetersäure auf Melanilin.

Gewöhnliche Salpetersäure löst die Base unter starker Wärmenentwicklung auf, und schon nach wenigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Krystallmasse von salpetersaurem Melanilin. Nimmt man stärkere Säure oder auch nur einen grossen Ueberschuss von gewöhnlicher, oder erhitzt man zum Sieden, so erfolgt eine äusserst heftige Reaction, der man nicht länger gebieten kann, und die Base wird je nach den Umständen in verschiedene Producte verwandelt. Mit rauchender Salpetersäure erhitzt sich das Melanilin so heftig, dass, wenn man gleiche Theile Säure und Base nimmt, eine plötzliche Verpuffung erfolgt, indem das Melanilin unter Entwicklung eines schwachen Rauches vollständig zerlegt wird. Durch gemässigte Einwirkung von rauchender Salpetersäure verwandelt sich das Melanilin je nach der Dauer der Action in eine prachtvolle neue Basis, welche in oraniengelben, in's Violette schillernden Krystallen anschiefst, oder in citronengelbe Prismen einer neuen Säure, welche mit den Alkalien scharlachrothe Salze bildet. Ich hielt die erwähnte neue Base anfangs für die dinitrirte Gattung des Melanilins; genauere Versuche zeigten indessen bald, dass sie zu diesem Körper in einem ganz verschiedenen Verhältniss steht. Ich will deshalb für den Augenblick die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Melanilin nicht weiter verfolgen.

Die dem Dichloromelanilin entsprechende Nitroverbindung bildet sich aber, wie zu erwarten war, durch die Einwirkung von Chlorcyangas auf Nitranilin.

Dinitromelanilin.

Es ist keineswegs gleichgültig, auf welche Weise das Chlorcyan mit dem Nitranilin zusammengebracht wird. Der einfachste Weg schien auf den ersten Blick, das Gas durch die geschmolzene Base zu leiten. Wirklich bildet sich auch in diesem Falle Dinitromelanilin, allein es wird gleichzeitig durch die Hitze eine ziemliche Menge Nitranilin in einen harzartigen Körper verwandelt. Eine wässrige Lösung von Nitranilin erleidet durch Chlorcyan eine eigenthümliche Zersetzung, die ich besonders zu beschreiben gedenke, eine alkoholische wird nur äußerst langsam angegriffen, am vortheilhaftesten fand ich eine ätherische Lösung anzuwenden.

Läßt man Chlorexyangas durch eine ätherische Lösung von Nitranilin streichen, bis der Aether nahezu in dem begleitenden Luftvolum abgedunstet ist, so erhält man einen krystallischen Rückstand, welcher zwei neue Körper enthält, denen noch unzersetztes Nitranilin beigemengt seyn kann. Wird dieser Rückstand mit einer unzureichenden Menge Wasser zum Sieden erhitzt, so schmilzt er zu einem braunen Oele, welches sich aber in einer beträchtlichen Menge Wassers beinahe völlig löst. Beim Erkalten scheiden sich gelbliche Nadeln eines indifferenten Körpers aus, auf dessen Betrachtung ich für den Augenblick nicht näher eingehen will. Die abfiltrirte farblose Lösung enthält das chlorwasserstoffsäure Salz eines dinitrirten Melanilins. Auf Zusatz von Ammoniak fällt die Base als lebhaft schwefelgelber Niederschlag, der nach wenigen Augenblicken krystallinische Beschaffenheit annimmt.

Diesen Krystallen kann möglicher Weise noch Nitranilin beigemischt seyn, welches der Zersetzung entgangen ist. Es kann leicht durch siedendes Wasser entfernt werden, in welchem das neue Product vollkommen unlöslich ist.

Verbrennung der Base selbst, sowie Analyse ihrer Platin-
verbindung bezeichnen sie, wie zu erwarten war, als Dinitro-
melanilin.

0,2393 Grm. Substanz gaben 0,4538 Grm. Kohlensäure und
0,0854 Grm. Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff 51,71
Wasserstoff 3,96,

entsprechend der Formel :

welche folgende Werthe erheischt :

		Theorie		Versuch
26 Aeq.	Kohlenstoff	156	51,82	51,71
11 "	Wasserstoff	11	3,65	3,96
5 "	Stickstoff	70	23,25	"
8 "	Sauerstoff	64	21,28	"
1 "	Dinitromelanilin	301	100,00.	

Die Bildung dieses Körpers ist also der des Melanilins und
des Dijodomelanilins vollkommen analog.

Die neue Nitrobase, durch Kali oder Ammoniak aus dem
chlorwasserstoffsaurer Salz abgeschieden, stellt eine schuppige
krystallinische Masse dar, welche sich sogleich durch eine weit
hellere Farbe von dem Nitrانilin unterscheidet. Die Base ist
schwerlöslich in Alkohol, noch schwieriger in Aether. Aus der
alkoholischen Lösung wird sie durch Wasser als eine prach-
volle Krystallmasse gefällt, welche den Glanz des metalli-
schen Goldes besitzt. Das Dinitromelanilin ist unstreitig das
schönste Product der ganzen Reihe. Die durch Wasser aus der
Alkohollösung gefällten Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop

als kurze flache Nadeln. Die ätherische Lösung giebt beim freiwilligen Verdampfen in engen Gefäßen etwas gröfsere Krystalle von derselben Form.

Das Dinitromelanilin ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erhitzen erleidet es eine ähnliche Veränderung, wie das Melanilin, es entwickelt sich ein gelber Dampf, welcher zu braunen Oeltropfen an den kalten Glaswänden condensirt wird, während in der Retorte eine braune Harzmaße zurückbleibt. Diese Oeltropfen erstarren allmählig; in Säuren gelöst und mit Ammoniak versetzt erscheint der charakteristische orangegelbe Niederschlag von verfilzten Nitrnilinkrystallen.

Das Dinitromelanilin bildet mit den meisten Säuren wohl krystallisirte Salze, welche in fester Form sowohl, als in Auflösung, vollkommen farblos sind. Ich habe nur zwei Dinitromelanilinsalze untersucht.

Chlorwasserstoffsäures Dinitromelanilin.

Dieses Salz krystallisirt in glänzenden breitgedrückten Nadeln oder Blättern, welche in Wasser ziemlich schwerlöslich sind, während das entsprechende Nitrnilinsalz leicht löslich ist.

0,2893 Grm. chlorwasserstoffsäures Salz gaben 0,1230 Grm. Chlorsilber.

Der Formel :

entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Vers.
1 Aeq. Dinitromelanilin	301	89,19	„
1 „ Chlorwasserstoffsäure	36,5	10,81	10,82
1 „ chlorwasserstoffs. Dinitromelanilin	337,5	100,00.	

Dinitromelanilin - Platinchlorid.

Die Lösung des vorigen Salzes giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen, in Wasser und Alkohol wenig,

in Aether unlöslichen Niederschlag. Nitranilin-Platinchlorid ist in Wasser sehr löslich.

Das Platinsalz verbrennt mit einer gelinden Verpuffung, weshalb das Salz nur allmählig und in kleinen Portionen, im bedeckten Tiegel erhitzt werden durfte. Bei einer solchen Bestimmung wurde folgendes Resultat erhalten :

0,097 Grm. Platinsalz hinterließen 0,019 Grm. Platin.

Die Formel :

verlangt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. chlorwasserstoffs. Dinitromelanilin	337,50	66,55	„
2 „ Chlor	71,00	13,99	„
1 „ Platin	98,68	19,46	19,58
1 „ Platinsalz	507,18	100,00.	

Von den übrigen Salzen des Dinitromelanilins hab' ich nur das salpetersaure, das schwefelsaure und das oxalsaure dargestellt. Das Nitrat ist schwerlöslich, wie das correspondirende Nitranilinsalz. Das schwefelsaure und das oxalsaure Salz sind leichter löslich; das erstere setzt sich in weissen Rinden ab, das letztere bildet körnige Krystalle.

Einwirkung des Cyans auf Melanilin.

Das eigenthümliche Verhalten des Cyans gegen Anilin und die analogen Basen, mit welchen ich in meinen früheren Versuchen bekannt geworden war, veranlafte mich dasselbe Gas auch auf Melanilin einwirken zu lassen. Mein Hauptzweck war zunächst für den Modus der Wirkung des Cyans auf die flüchtigen organischen Basen ein neues Beispiel zu gewinnen.

Eine kalt gesättigte Lösung von Melanilin in Alkohol absorbirt eine beträchtliche Menge Cyangas. Ueberläßt man die gesättigte Lösung in verkorkter Flasche sich selbst, so erscheinen

bald gelbliche Krystalle von seidigem Glanz und nach einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit zu einer weichen Krystallmasse erstarrt. Der Geruch nach Cyan ist vollkommen verschwunden, während die Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure unverkennbar ist.

Dicyanomelanilin.

Die neue Substanz ist unlöslich in Wasser, löst sich aber ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Um sie zu reinigen läßt man die braune Mutterlauge, welche noch andere Producte enthält, abtropfen, und krystallisirt die mit kaltem Alkohol gewaschene Materie zwei bis dreimal aus derselben Flüssigkeit um. Die Krystalle setzen sich aus der erkalteten Lösung erst nach einigen Stunden vollständig ab.

Für die folgenden Analysen wurden Präparate von verschiedener Darstellung verwendet.

- I. 0,4051 Grm. Substanz gaben 1,020 Grm. Kohlensäure und 0,1980 Grm. Wasser.
- II. 0,2544 Grm. Substanz gaben 0,6411 Grm. Kohlensäure und 0,1180 Grm. Wasser.
- III. 0,3309 Grm. Substanz gaben 0,8252 Grm. Kohlensäure und 0,1525 Grm. Wasser.
- IV. 0,2760 Grm. Substanz gaben 0,6880 Grm. Kohlensäure und 0,1200 Grm. Wasser.

In Procenten :	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	68,67	68,72	68,01	67,98
Wasserstoff	5,29	5,15	5,12	4,83.

Der Stickstoffgehalt ergab sich einfach als Complement des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und bedurfte keiner besonderen Bestimmung.

Der einfachste Ausdruck für die oben gegebenen Zahlen ist die Formel :

wie folgende Uebersicht zeigt :

		Theorie		Mittel d. Vers.
		180	68,44	
30 Aeq.	Kohlenstoff	180	68,44	68,34
13 „	Wasserstoff	13	4,94	5,13
5 „	Stickstoff	70	26,62	„
1 „	Dicyanomelanilin	263	100,00.	

Das Dicyanomelanilin — diesen Namen mag der neue Körper bis auf Weiteres tragen — entsteht also einfach aus dem Melanilin durch Assimilation von 2 Aeq. Cyan und seine Bildung ist der des Cyananilins ähnlich. Charakteristisch, obwohl in vollkommener Uebereinstimmung mit der Structur des Melanilins, ist indessen die Aufnahme von zwei Aeq. Cyan; es scheint, daß ein jedes der beiden Anilinatome, welche im Melanilin verschmolzen sind, gegen Cyan dasselbe Verhalten zeigt, welches ihm im isolirten Zustande angehört, und wenn es gestattet ist durch die Stellung der Zeichen in einer Formel eine Ansicht über die wahrscheinliche Gruppierung der Elemente anzudeuten, so könnte man die Construction des Dicyanomelanilins durch folgenden Ausdruck darstellen :

Das Dicyanomelanilin bildet im Zustande der Reinheit schwach gelb gefärbte Nadeln. Diese Farbe scheint dem Körper anzugehören, wenigstens läßt sie sich durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle nicht entfernen. Es ist, wie die Melanilinproducte im Allgemeinen, nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erhitzen entwickelt sich Anilin und Cyanammonium, während eine harzige Materie in der Retorte bleibt, welche in höherer Temperatur verkohlt. In dem Dicyanomelanilin treten die basischen Eigenschaften des Melanilins noch immer hervor, aber viel weniger bestimmt, als in den Abkömmlingen des Melanilins, welche durch Substitution entstehen. Die Cyanbase löst sich in verdünnten Säuren schon in der Kälte mit der größten Leich-

tigkeit; versetzt man eine solche Lösung nach ein Paar Augenblicken mit Ammoniak oder Kalilauge, so wird ein weißer Niederschlag gefällt, welcher unverändertes Dicyanomelanilin ist; ich habe mich aber vergeblich bemüht, Salze dieses Körpers hervorzubringen. Bei der Beschreibung des Cyananilins *) habe ich erwähnt, daß man diese Base nicht lange in saurer Auflösung lassen kann, ohne eine völlige Zersetzung zu veranlassen. Dasselbe Verhalten zeigt in noch entschiedenerer Weise das Dicyanomelanilin. Schon nach wenigen Minuten erstarrt die klare chlorwasserstoffsäure Lösung dieses Körpers zu einem gelben, schwach krystallinischen Pulver, welche keineswegs ein chlorwasserstoffsäures Salz ist; beim Erhitzen erfolgt diese Metamorphose augenblicklich. Löst man Dicyanomelanilin in siedendem Alkohol und setzt einen Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend gelb und beim Erkalten scheiden sich aus der farblosen Lösung prachtvolle weiße Nadeln eines neuen Körpers ab. In beiden Fällen enthält die Mutterlauge des neuen Products reichliche Mengen von Ammoniak.

Es fehlen mir gegenwärtig noch einige Data zum völligen Verständniß aller Umwandlungen des Dicyanomelanilins, weshalb ich mich für den Augenblick enthalte in nähere Details einzugehen. Ich werde auf diesen Gegenstand zurückkommen, sobald ich die Zersetzungserscheinungen des Cyananilins, welche, obwohl viel einfacher, einige Analogien darbieten, näher entwickelt haben werde. Es mag aber schon hier gesagt werden, daß ich die Substanzen, welche aus dem Dicyanomelanilin hervorgehen, für die bemerkenswerthesten halte, mit welcher mich diese Untersuchung bekannt gemacht hat.

Das Verhalten des Melanilins zu andern Körpern hab' ich bis jetzt nur flüchtig studirt. Es bleibt hier noch eine reiche

*) Diese Annalen Bd. LXVI. S. 136.

Nachlese. Besonders interessant ist die Zersetzung, welche das Melanilin und seine Abkömmlinge in höherer Temperatur erleiden. Diese Umbildung, welche ich im Vorhergehenden mehrfach erwähnt habe, wird zunächst meine Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Rückstand, welcher nach dem Entweichen des Anilins in der Retorte zurückbleibt, das *Mellon* der Anilinreihe darstellt. Wenn wir uns erinnern, daß das *Melamin* sich in der trockenen Destillation in *Ammoniak* und *Mellon* spaltet,

so liegt die Idee sehr nahe, daß das Melanilin unter denselben Verhältnissen eine ähnliche Umbildung erfahre

Diefs sind indessen Speculationen, die bis jetzt versuchlicher Begründung entbehren.

Einwirkung des Bromcyans auf Anilin.

Ich habe durch den Versuch festgestellt, daß in dieser Reaction genau dieselben Producte gebildet werden, welche das Chlorcyan erzeugt. Die Bildung erfolgt nur langsamer, in Folge der geringeren Affinität des Broms für den Wasserstoff. Behandelt man das rohe Product der Einwirkung des *Serrula'schen* Bromcyans (durch Behandlung von feuchtem Cyanquecksilber mit Brom dargestellt) mit Wasser, so erhält man eine Lösung von bromwasserstoffsauerm Melanilin,

Fällt man die Base durch Kalilösung aus, so krystallisirt

beim Abdampfen der Mutterlauge derselbe indifferente Körper, dessen ich bei der Einwirkung des Chlorcyans gedacht habe.

Obwohl die Eigenschaften der mittelst Bromcyan erhaltenen Base keine Zweifel über ihre Identität mit Melanilin gestatteten, habe ich dennoch eine Platinbestimmung gemacht.

0,3316 Grm. Platinsalz gaben 0,0786 Grm. Platin.

	Theorie	Versuch
Platinprocente in Melanilin-Platinchlorid	23,65	23,70.

Einwirkung des Jodcyans auf Anilin.

Ich habe Anilin mehrfach mit Jodcyan behandelt, welches man leicht und in jeder Menge nach der von Liebig*) angegebenen Methode, nämlich durch Einwirkung von Jod auf eine Auflösung von (rohem) Cyankalium erhalten kann. In allen Versuchen bildete sich neben einem braunen jodhaltigen Zersetzungsproduct des Anilins und Cyanwasserstoffsäure nur *Jodanilin*

Die Platinanalyse II, welche ich in meiner Abhandlung über das Jodanilin**) angeführt habe, ist mit einem durch die Einwirkung von Jodcyan auf Anilin erhaltenen Präparate angestellt worden.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der bis jetzt studirten Glieder der Melanilingruppe :

*) Chim. org. I. S. 180.

**) Diese Annal. Bd. LXVI. S. 61.

Melanilin	$C_{12} H_7 N, C_{12} H_6 N Cy$
Schwefels. Melanilin	$C_{12} H_7 N, C_{12} H_6 N Cy, H SO_4$
Salpetersaures Melanilin	$C_{12} H_7 N, C_{12} H_6 N Cy, H NO_3$
Saures oxals. Melanilin	$C_{12} H_7 N, C_{12} H_6 N Cy, 2(H C_2 O_4)$
Chlorwassersts. Melan.	$C_{12} H_7 N, C_{12} H_6 N Cy, H Cl$
Bromwassersts. Melan.	$C_{12} H_7 N, C_{12} H_6 N Cy, H Br$
Jodwasserstoffs Melan.	$C_{12} H_7 N, C_{12} H_6 N Cy, H J$
Melanilin-Platinchlorid	$C_{12} H_7 N, C_{14} H_6 N Cy, H Cl, Pt Cl_2$
Melanilin-Goldchlorid	$C_{12} H_7 N, C_{12} H_6 N Cy, H Cl, Au Cl_3$
Melanilin-Silbernitrat	$2(C_{12} H_7 N, C_{12} H_6 N Cy, Ag NO_3)$
Dichloromelanilin	$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} N, C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} N Cy$
Dichloromelanilin-Platinchlorid	$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} N, C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} N Cy, H Cl, Pt Cl_2$
Dibromomelanilin	$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ Br \end{smallmatrix} \right\} N, C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ Br \end{smallmatrix} \right\} N Cy,$
Chlorwasserstoffsäures Dibromomelanilin	$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ Br \end{smallmatrix} \right\} N, C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ Br \end{smallmatrix} \right\} N Cy, H Cl$
Dibromomelanilin-Platinchlorid	$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ Br \end{smallmatrix} \right\} N, C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ Br \end{smallmatrix} \right\} N Cy, H Cl, Pt Cl_2$
Dijodomelanilin	$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ J \end{smallmatrix} \right\} N, C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ J \end{smallmatrix} \right\} N Cy$
Dijodomelanilin-Platinchlorid	$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ J \end{smallmatrix} \right\} N, C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ J \end{smallmatrix} \right\} N Cy, H Cl, Pt Cl_2$
Dinitromelanilin	$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right\} N, C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right\} N Cy$
Chlorwasserstoffs. Dinitromelanilin	$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right\} N, C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right\} N Cy, H Cl$
Dinitromelanilin-Platinchlorid	$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right\} N, C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right\} N Cy, H Cl, Pt Cl_2$
Dicyanomelanilin	$C_{12} H_7 N, C_{12} H_6 N Cy \left\{ \begin{smallmatrix} Cy \\ Cy \end{smallmatrix} \right\}$

Das *Melanilin* ist eine gepaarte Base von ähnlicher, obwohl complicirter Constitution, wie das *Cyananilin*. Aber während der Anilinatome in dem letzteren nur *ein* Cyanäquivalent assimiliert hat, finden wir ihn in dem ersteren mit einer *ganzen Cyan-*

verbindung, mit dem Cyananilid vereinigt, und diese Fähigkeit des Anilins sich, unbeschadet seiner basischen Eigenschaften, mit anderen Verbindungen zu verschmelzen, hat in dem Melanilin keineswegs eine Grenze gefunden, in dem *Dicyanomelanilin* sehen wir zwei weitere Cyanäquivalente eintreten und vorläufige Versuche haben gezeigt, daß sich diese Anhäufung noch weiter treiben läßt.

Thatsachen, wie die oben angeführten, verdienen einige Beachtung, insofern sie neue Bestätigung einer Ansicht über die Constitution der organischen Basen im Allgemeinen enthalten, welche täglich mehr an Grund gewinnt.

Schon vor mehr als zehn Jahren sprach Berzelius *) auf Liebig's Untersuchungen hin die Meinung aus, daß die natürlichen Alkaloide, welche damals das ungetheilte Interesse der Chemiker in Anspruch nahmen, eigenthümliche Ammoniakverbindungen seyen, gepaarte Verbindungen, in welchen der chemische Charakter des Ammoniaks, modificirt allerdings durch den damit verbundenen Paarling, noch wahrnehmbar wäre.

Diese Ansicht, welche sich besonders auf die bemerkenswerthe Analogie gründete, welche die Salze des Ammoniaks und der organischen Basen darbieten, fand bei ihrem Auftauchen keineswegs allgemeinen Anklang; sie ist aber von Berzelius mit vieler Consequenz durchgeführt und festgehalten worden, und es kann nicht geläugnet werden, daß die Wissenschaft seit jener Zeit eine Menge von Thatsachen erworben hat, welche dieser Anschauungsweise in hohem Grade günstig sind.

Eine lange, täglich sich erweiternde Reihe künstlicher Basen, in den mannichfaltigsten Processen gebildet, hat seitdem die organische Chemie bereichert, und viele dieser Producte sehen wir durch directe Einwirkung von Ammoniak auf verschiedene Verbindungen entstehen. *Platinchlorür* verwandelt sich unter

*) S. Lehrbuch.

dem Einfluß des Ammoniaks in die Basen der Gros'schen und der Reiset'schen Salze; die *Ammoniakverbindung der Cyansäure* kennen wir als *Harnstoff*, in welchem sich alle Eigenschaften der natürlichen Alkaloide wieder finden. Das *ätherische Oel des schwarzen Senfes* verbindet sich mit *Ammoniak* zu einer schwachen Base, dem *Thiosinnamin* (Rhodallin Berz.), und es ist nicht unwahrscheinlich, daß sich die merkwürdige Base, das *Thialdin*, welche von Liebig und Wöhler*) durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf *Aldehyd-Ammoniak* erhalten worden ist, als die *Ammoniakverbindung des Knoblauchöles* erweisen dürfte **). In ähnlicher Weise entstehen die Basen *Furfurin* und *Picramin* (*Amarin*, *Benzolin*) durch Einwirkung von *Ammoniak* auf *Furfurol* und *Bittermandelöl*. Und hier begegnen wir der bemerkenswerthen Erscheinung, daß die directen Producte dieser Einwirkung, das Furfuramid nämlich und das Hydrobenzamid, neutrale Körper sind, aus welchen sich erst, wie dieß die schönen Untersuchungen von Professor Fownes ***)) gelehrt haben, durch die Einwirkung von kaulstischen Alkalien basische Körper von derselben Zusammensetzung aber durchaus verschiedenen physikalischen Eigenschaften entwickeln. Hiernach scheint es, daß in dem Furfuramid und Hydrobenzamid der Stickstoff nicht mehr in der Form von Ammoniak enthalten ist. Aus dem Uebergange aber dieser indifferenten Substanzen in Basen unter dem Einfluß von Agentien, welche in so vielen Fällen eine Ammoniakbildung veranlassen, wird es nicht in hohem Grade wahrscheinlich, daß sich in diesem Falle der Stickstoff theilweise wieder in Ammoniak verwandelt, welches, mit den übrigen Elementen sich vereinigend, der ganzen Verbindung seinen chemischen Charakter aufdrückt?

*) Diese Annal. Bd. LII. S. 1.

**) Berzelius Jahresbericht.

***)) Diese Annal. Bd. LIV. S. 52.

Es kann kaum bezweifelt werden, daß sich die natürlichen Alkaloïde, welche wir aus den Pflanzen abscheiden, in ähnlicher Weise bilden; alle Pflanzensäfte enthalten mehr oder weniger Ammoniak, durch dessen Einwirkung auf die Säuren, auf die indifferenten Stoffe, auf die ätherischen Oele, welche sich gleichfalls in diesen Säften vorfinden, die Erzeugung einer so reichen Körpergruppe, wie die Alkaloïde sind, sich leicht erklären läßt.

Eine andere Reihe von Untersuchungen hat die Analogie der organischen Basen und des Ammoniaks noch in ein schlagenderes Licht gestellt. Schon vor einigen Jahren machte ich die Beobachtung, daß sich durch die Einwirkung des Cyansäuregases auf Anilin eine Verbindung bildet, welche sich ihren Eigenschaften nach nicht als cyansaures Anilin ansehen läßt, obwohl ihre Zusammensetzung eine solche Betrachtungsweise gestattet *) Aus diesem Körper entwickeln Alkalien in der Kälte kein Anilin; Säuren scheiden weder Cyansäure noch eines ihrer Zersetzungsproducte ab, Erscheinungen, welche man von einem normalen cyansauren Anilin erwarten sollte. Diese Verbindung steht offenbar zu dem Anilin in derselben Beziehung, wie der Harnstoff zum Ammoniak.

Harnstoff $\text{NH}_2, \text{C}_2 \text{ H N O}_2$

Anilinharnstoff $\text{NH}_2, \text{C}_2 \text{ H N O}_2, \text{C}_{12} \text{ H}_4$.

Beispiele ähnlicher Art fanden sich bald viele.

Das Verhalten des Ammoniaks gegen Alkalimetalle hat gezeigt, daß in diesem Körper ein Wasserstoffäquivalent in einem eigenthümlichen Zustande der Beweglichkeit sich befindet. Durch Austreten dieses Wasserstoffs bilden sich die Verbindungen, welche wir mit dem Namen Amide bezeichnen. Dieselbe Erscheinung beobachten wir bei dem Anilin. Beim Eintragen von

*) Diese Annalen. Bd. LVII. S. 265.

Kalium in wasserfreies Anilin erhielt *) ich eine reichliche Entwicklung von Wasserstoffgas, es bildete sich eine zähe, durch Wasser zersetzbare Masse, welche offenbar nichts anderes als die dem Kaliumamid entsprechende Anilinverbindung war.

Kaliumamid K, NH_2

Kalumanilid $K, NH_2, C_{12} H_4$.

Die trockne Destillation der Ammoniaksalze hat eine Reihe von Verbindungen kennen gelehrt, welche wir gleichfalls bei den organischen Basen wieder finden. Durch gelindere oder stärkere Einwirkung der Wärme verlieren die *neutralen Salze des Ammoniumoxydes* entweder zwei oder vier Wasseräquivalente, es bildet sich im ersteren Falle die Klasse der *Amide*, im letzteren die Gruppe, welche man im Augenblick mit dem nicht ganz glücklichen Namen *Nitryle* bezeichnet. *Saure Ammoniaksalze* zeigen bei der trocknen Destillation genau dasselbe Verhalten, durch den Verlust von zwei Aeq. Wasser entstehen die sogenannten *Amidsäuren*. Der Verlust von 4 Äquivalenten bewirkt die Bildung der *Inide*.

Für alle diese Klassen besitzen wir zahlreiche, scharf charakterisirte Repräsentanten. Für die erste Klasse gelten das von Dumas entdeckte *Oxamid*, sowie das *Benzamid* von Liebig und Wöhler noch immer als Prototypen, für die zweite Klasse haben wir das *Cyan* (Döbereiner), die *Blausäure* (Pelouze), das *Benzonitryl* (Fehling), das *Valeronitryl* (Schlieper), das *Cumonitryl* (Field) und verschiedene andere, neuerdings von Dumas, Malaguti und Leblanc dargestellte Verbindungen. Mit der dritten Klasse wurden wir in der von Balard entdeckten *Oxaminsäure* bekannt, zahlreiche andere Glieder sind von Piria (*Malamidsäure*), besonders aber von Laurent (*Tartaramidsäure*, *Camphoramidsäure*) hinzugefügt worden, und es ist namentlich der letztere Chemiker, welchem wir vorzugsweise

*) Diese Annal. Bd. XLVII. S. 129.

die Ausbildung der Lehre von den Amidsäuren verdanken. Die vierte Klasse endlich, die Imide, sind bis jetzt noch am wenigsten gekannt. Schon vor vielen Jahren lehrte Laurent in dem *Benzimid* die erste dieser Verbindungen kennen; später stellte er das *Camphorimid* dar. Auch die *Cyansäure*, aus doppelt-kohlensaurem Ammoniumoxyd entstanden, läßt sich als hierhergehörig betrachten. Noch für keine Säure sind bis jetzt alle vier Klassen bekannt, die Reihe der *Oxalsäure* und der *Benzoë-säure* finden wir bis jetzt am vollständigsten vertreten; in ersterer fehlt nur das *Oximid* und in letzterer die *Benzamidsäure* *).

Es scheint nun, daß sich die vier durch Wasserverlust aus den Ammoniaksalzen entstehenden Verbindungen auch aus den organischen Basen erhalten lassen, oder mit anderen Worten, das Ammoniak hat durch Paarung die Eigenschaft nicht verloren, seinen Wasserstoff durch den Sauerstoff der Säure eliminiren zu lassen. Durch Destillation von oxalsaurem Anilin erhielt Herr Gerhardt eine Verbindung, welche er *Oxanilid* nennt und welche in jeder Beziehung das Oxamid der Ammoniakreihe repräsentirt.

Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Anilin bildet sich ein Analogon des Benzamids.

Im habe im Verlaufe meiner Untersuchungen über das Anilin dieselben Versuche angestellt und kann obige Angaben in jeder Beziehung bestätigen. Diese Klasse von Verbindungen mehrt sich schnell und es scheint fast, als ob sich viele Anilide leichter

*) Der von Zinin mit diesem Namen bezeichneten, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrobenzoësäure erhaltenen Verbindung kommt, wie bereits Berzelius bemerkt hat, dieser Name nicht zu.

zu bilden vermöchten und stabilerer Natur seyn, als die entsprechenden Amide; so finden wir, daß das *Carbamid* nur mit Schwierigkeit von dem bei der Einwirkung des Phosgengases auf Ammoniak mitgebildeten Salniak zu trennen ist, während, wie ich gezeigt habe, das *Carbanilid* sich auf diesem Wege mit Leichtigkeit erhalten läßt.

Carbamid N H_2 , CO

Carbanilid N H_2 , CO, $\text{C}_{12} \text{H}_4$.

Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin erhielt ich das Sulphocarbanilid, dessen Vertreter in der Ammoniakreihe noch nicht dargestellt worden ist. Ebenso ist das Formanilid bis jetzt nicht in der Ammoniumreihe repräsentirt.

Wie das Anilin verhalten sich wahrscheinlich alle analogen Basen. Von Herrn Delbos sind bereits einige *Naphalidide*, von Herrn Nicholson einige *Cumidide* untersucht worden.

Die dem Cyan entsprechende Anilinverbindung ist, wenn überhaupt, nur unvollkommen bekannt.

Wenn oxalsaures Anilin rasch destillirt wird, so entwickelt sich der höchst eigenthümliche Geruch, dessen ich bereits mehrfach gedacht habe, in hohem Grade. Ein Gemenge von Oxamid und Phosphorsäure liefert bei der Destillation eine kleine Menge dieses betäubend riechenden Körpers in Gestalt von Oeltropfen, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Leider verkohlt hierbei das meiste Anilin, so daß die geringe Ausbeute an dieser merkwürdigen Substanz bis jetzt ein genaueres Studium verhindert hat. Derselbe Körper tritt aber in ziemlich beträchtlicher Menge unter den Zersetzungsproducten des Dicyanomelanilins auf, so daß ich bald im Stande zu seyn hoffe, die Natur desselben durch die Analyse festzustellen.

Gepaarte Amidsäuren besitzen wir bereits mehrere. Die von Liebig und Wöhler studirte *Allophansäure* ist im Sinne der Berzelius'schen Theorie, *harnstoffgepaarte Carbamin-*

säure,*) wir können sie uns aus der Carbaminsäure entstanden denken durch den Eintritt desselben Paarlings, welcher das Ammoniak in Harnstoff verwandelt.

Carbaminsäure (in der Aethylverb.) $\text{N H}_2 \text{ CO, HCO}_3$

Allophansäure (in der Aethylverb.) $\text{N H}_2 \text{ CO, HCO}_3, \text{C}_2 \text{ H NO}_2$.

Auf dieselbe Weise ist die *Oxalursäure* als mit *Harnstoff* *gepaarte Oxaminsäure* zu betrachten.

Oxaminsäure $\text{N H}_2, \text{C}_2 \text{ O}_2, \text{H C}_2 \text{ O}_4$

Oxalursäure $\text{N H}_2, \text{C}_2 \text{ O}_2, \text{H C}_2 \text{ N}_4, \text{C}_2 \text{ H NO}_2$,

Es verdient untersucht zu werden, ob sich diese Säure, welche bisher nur unter den Zersetzungsproducten der Harnsäure aufgetreten ist, nicht auch durch trockne Destillation von saurem oxalsaurem Harnstoff, oder durch die Einwirkung von Cyansäuredämpfen auf Oxaminsäure hervorbringen läßt. Einige Versuche, welche eben in meinem Laboratorium über diesen Gegenstand angestellt werden, dürften diese Frage entscheiden.

Den Imiden entsprechende Verbindungen sind bis jetzt nicht aufgefunden worden, allein es mag schon hier erwähnt werden, daß verschiedene in diese Klasse gehörige Substanzen unter den Zersetzungsproducten des Dicyanomelanilins, welche ich demnächst beschreiben will, auftreten.

Alle diese Verhältnisse machen es in hohem Grade wahrscheinlich, daß die organischen Basen gepaarte Ammoniakverbindungen sind. Es ist wahr, wir sind bis jetzt nicht im Stande, das Ammoniak aus diesen Verbindungen abzuscheiden, ohne sie vollständig zu zerstören, und es ist sehr die Frage, ob wir jemals ein Verfahren auffinden werden, das die beiden näheren Bestandtheile, welche diese Ansicht in den Basen voraussetzt, in derselben Weise zu trennen und wiederzuvereinigen erlaubt, wie wir diese Trennung und Wiedervereinigung in einem Salze bewerkstelligen. Vergeblich

*) Die Mutterlauge des Allophansäureäthers enthält in der That carbaminsaures Aethyloxyd.

hab' ich während meiner Untersuchungen gehofft, das Anilin sich in Ammoniak und den Paarling $C_{12} H_4$ spalten zu sehen. Möglich, daß diese Spaltung einem Glücklicheren dereinst gelinge, möglich auch, daß sie unerreicht bleibe; immerhin wird die Annahme der Berzelius'schen Theorie, und wäre es nur, um das Studium zu erleichtern, um das Gedächtnis zu unterstützen, ein wesentlicher Gewinn für die Wissenschaft seyn. Unsere Formeln und unsere Nomenclatur würden sich durch eine solche Annahme in hohem Grade vereinfachen. Wir würden keine Anilide, keine Naphtalidide, keine Cumidide mehr haben; an ihre Stelle würden Anilin - Naphtalidin - Cumidin - Amide treten und die Einführung conventioneller Zeichen für die Paarlinge genüge, um alle Verbindungen mit Schnelligkeit und Sicherheit auszudrücken.

Betrachten wir die organischen Basen als gepaarte Ammoniakverbindungen, so erscheinen das *Cyananilin* und das *Melanilin* als *gepaarte Basen zweiter Ordnung*, oder mit anderen Worten in diesen Körpern haben sich dem Ammoniakkern, aufser dem Paarling

noch andere Verbindungen, wie Cyan u. s. w, zugelegt, und die rationellen Formeln dieser Körper nehmen nunmehr folgende Gestalt an :

Ammoniak	$N H_3$
Anilin	$N H_3, (An)$
Cyananilin	$N H_3, (An Cy)$
Melanilin	$N H_3, (An, Ad Cy An)$
Dicyanomelanilin	$N H_3, (An Cy, Ad Cy An Cy).$