447. A. W. Hofmann: Fragmentarisches vermischten Inhalts.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLIX.]

(Eingegangen am 13. August.)

Wer sich mit Experimental-Forschungen auf dem Gebiete der Chemie beschäftigt, kommt des Oeffteren in die Lage, Erfahrungen einzusammeln, welche sich nicht als Theile in ein geordnetes grösseres Ganze einfügen lassen, gleichwohl aber, da sie immerhin eine gewisse Summe von Zeit und Kraft repräsentiren, verzeichnet zu werden verdienen, wäre es auch nur, um Anderen, die in ähnlicher Richtung arbeiten, den Weg zu kürzen. Von dem angedeuteten Gesichtspunkte aus möchte ich bitten die folgenden Notizen zu betrachten.

1. Einwirkung des Salmiaks auf Glycol bei erhöhter Temperatur.

Man weiss aus Versuchen von Berthelot¹⁾, dass Aethylalkohol, in geschlossenem Rohre mit Salmiak auf eine Temperatur von 300—400° erhitzt, die Bildung von äthylirten Aminen veranlasst. Die Ausbeute ist aber eine sehr beschränkte, so dass die Reaction für die Darstellung der aliphatischen Alkylamine nicht verwerthet werden kann. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man unter den angegebenen Bedingungen die salzsauren Salze der aromatischen Amine auf Alkohol einwirken lässt. Die Alkylierung erfolgt alsdann mit grosser Leichtigkeit, so dass der Process für die industrielle Gewinnung der Methyl- und Aethylaniline allgemein verwendet wird.

Bei Wiederaufnahme älterer Versuche über die Darstellung der Aethylendiamine warf sich die Frage auf, wie sich der Salmiak bei erhöhter Temperatur gegen Glycol verhalten möge.

Zur Beantwortung dieser Frage liess man trockenen Salmiak mit einen Ueberschuss von Glycol — die Röhren wurden mit 4 g Salmiak auf 10—12 g Glycol beschickt — 7 bis 8 Stunden bei einer Temperatur von 180—190° digeriren. Das braune Reactionsproduct, in Wasser gelöst und zur Abscheidung kleiner Mengen theerartiger Producte durch nasses Papier filtrirt, lieferte, mit Alkali versetzt, neben Ammoniak ein braunes Oel, welches sich durch seinen Geruch mit grosser Wahrscheinlichkeit als eine Pyridinbase zu erkennen gab. Zur Reinigung wurde das Basische durch einen Strom Wasserdampf übergetrieben. Man erhielt eine wässrige Flüssigkeit, auf welcher eine dünne

¹⁾ Berthelot, Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 109.

Schicht farblosen Oeles schwamm. Durch Zusatz von Natriumhydrat vermehrte sich dieselbe, so dass sie abgehoben und der Destillation unterworfen werden konnte. Dass hier eine Pyridinbase vorlag, wurde unzweideutig durch das Verhalten des Oeles gegen Jodmethyl angezeigt: das gebildete Jodid einer Ammoniumbase lieferte beim Erhitzen mit concentrirtem Alkali den stechenden Geruch, welcher den hydralkylirten Pyridinbasen eigenthümlich ist¹⁾. Die mit Alkali getrocknete Base siedete zwischen 180—185°, Temperaturgrenzen, welche auf eine Base von der Zusammensetzung des Collidins hinwiesen; diese Zusammensetzung wurde durch die Analyse eines ziemlich löslichen und daher mehrfach umkrystallisirten und schliesslich bei 100° getrockneten Platinsalzes unzweifelhaft bestätigt.

Der Formel

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch	
Platin	30.12	30.19	29.93.

Um die Base mit voller Sicherheit als Collidin zu kennzeichnen, hätte nun eigentlich noch ein Oxydationsversuch gemacht werden müssen, allein bei der Vergleichung der Base mit einer Probe von Collidin, welche nach dem Verfahren von Krämer aus Aethylidenchlorid dargestellt worden war, ergab sich eine solche Uebereinstimmung der Eigenschaften, namentlich auch der Löslichkeit und der Krystallform des Platinsalzes, dass von dem Oxydationsversuche Abstand genommen werden konnte.

Die Bildung des Collidins aus dem Glycol erfolgt nach der Gleichung:

Die Umsetzung ist aber keineswegs eine vollständige; es wurden nur etwa 15—20 pCt. der theoretischen Ausbeute an Collidin erhalten.

Die Versuche waren, wie bereits oben angedeutet wurde, in der Erwartung gemacht worden, dass sich in dieser Reaction Aethylen-diamin bilden werde; diese Base hat sich indessen nicht auffinden lassen. Man steht hier also einer der Umlagerungen im Molecul gegenüber, wie sie bei Aethylen- und Aethyliden-Verbindungen so oft beobachtet werden, weiss man ja überdies auch, dass das Glycol durch Zinkchlorid in Aethylaldehyd übergeht, welcher sich unter dem Einflusse des Ammoniaks in Collidin umsetzt.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 1497.

2. Verhalten des Aethylidenchlorids zum Aethylamin und Amylamin.

Gelegentlich der Darstellung einer grösseren Menge von Collidin nach dem eleganten von G. Krämer¹⁾ angegebenen Verfahren, nämlich durch Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Ammoniak, habe ich ein Paar Versuche über die Einwirkung dieses Chlorids auf primäre Amine angestellt, deren Ergebnisse ich kurz mittheilen will.

Die Reaction zwischen diesen beiden Körpern konnte in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Entweder die Alkylgruppe wurde bei Bildung der Pyridinbase mitverwerthet, dann musste ein Homologon des Collidins entstehen; oder aber diese Gruppe trat als Alkylchlorid aus, in diesem Falle musste auch das primäre Monamin die Bildung von Collidin veranlassen.

Der Versuch hat gelehrt, dass sich die Reaction im Sinne der letzten Auffassung vollzieht.

Es wurden 10 g Aethylidenchlorid (4 Mol.) und 10 g Aethylamin (9 Mol.) in der bekannten 33procentigen Lösung im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich auf der wässrigen Lösung eine farblose Schicht, welche sich schon bei gelinder Wärme verflüchtigte und, in einer Kältemischung wieder condensirt, dem Siedepunkte und den übrigen Eigenschaften nach als Aethylchlorid erkannt wurde. Vinylchlorid, welches gleichfalls hätte entstehen können, liess sich nicht auffinden.

Zum Nachweis des dem Chloräthyl complementären Collidins wurde ein Strom Wasserdampf in die alkalisch gewordene Flüssigkeit geleitet und das stark basische Destillat, mit Salzsäure neutralisirt, auf dem Wasserbade verdampft. Das so erhaltene Chlorhydrat erwies sich als ein Gemisch von Salmiak und salzsaurem Triäthylamin. Die Trennung der beiden Basen liess sich leicht in der Form von Platinsalzen bewerkstelligen. Beim Eindampfen der von dem Platinsalmiak abfiltrirten Flüssigkeit entstanden die schönen grossen, rhombischen Krystalle des ausserordentlich löslichen Triäthylamin-Platinsalzes. Der Platinsalmiak enthält 44.17 pCt. Platin; gefunden wurden 43.77 pCt. Dem Platinsalze des Triäthylamins entsprechen 32.08 pCt. Platin; der Versuch ergab 31.96 pCt.

Die durch das Einleiten von Wasserdampf neutral gewordene Flüssigkeit wurde nun zur Trockne verdampft und mit Kalk destillirt; es ging ein basisches Product über, welches durch Destillation leicht in Aethylamin und Collidin getrennt werden konnte. Letzteres, schon durch seinen Siedepunkt und seinen eigenthümlichen Geruch hinlänglich gekennzeichnet, wurde überdies in das schön krystallisirende

¹⁾ Krämer, diese Berichte III, 262.

Platindoppelsalz verwandelt. Bei 100⁰ getrocknet, lieferte dieses Salz Platinprocente, welche mit denen des Collidin-Platinsalzes

zusammenfallen:

	Theorie	Versuch
Platin	30,12	30,20.

Die Bildung des Collidins erfolgt nach der Gleichung

Ammoniak und Triäthylamin erscheinen als Producte einer secundären Umsetzung des salzsauren Aethylamins:

Dass Ammoniak und Triäthylamin im freien Zustande auftraten, mochte durch die Gegenwart eines Ueberschusses von Aethylamin bedingt sein.

Ganz ähnliche Erscheinungen wurden beobachtet, als der Versuch mit Amylamin wiederholt wurde, welches man im wasserfreien Zustande wirken liess. Auch in dieser Reaction wurde Collidin gebildet; Chloramyl konnte indessen nicht nachgewiesen werden, dasselbe hatte offenbar in der Bildung von Diamylamin und zumal Triamylamin, welche als Nebenproducte auftraten, Verwerthung gefunden.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass auch bei der Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Acetamid Collidin entsteht; gleichzeitig wird Acetylchlorid gebildet.

3. Reaction auf Pyridinbasen.

Vor einigen Jahren¹⁾ habe ich auf die merkwürdige Umbildung aufmerksam gemacht, welche das Pyridin und die Pyridinbasen im Allgemeinen erleiden, wenn die Verbindungen derselben mit Methyljodid der Einwirkung von Kalium- oder Natriumhydroxyd unterworfen werden. Die Mischung wird durch Ausscheidung einer ulminartigen Materie gebräunt, und es entwickelt sich gleichzeitig ein Dampf von höchst charakteristischem Geruch, der nicht gerade unangenehm ist, aber die Schleimhaut der Nase heftig angreift. Man könnte denken, dass man es mit einer Mischung von Isonitrilen und Senfölen zu thun habe. Dieser Geruch gehört eigenthümlichen wasserstoffreicheren Methylderivaten des Pyridins an, welche noch näher studirt werden müssen. Wie das Jodmethyl wirken die Jodide des Aethyls, Propyls, Butyls und Amyls auf das Pyridin und seine Homologen, allein die in diesen Reactionen gebildeten Körper sind minder flüchtig als die

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 1497.

Methylverbindung, so dass der charakteristische Geruch etwas abgeschwächt ist. Man wird sich daher, wenn man den Versuch behufs Erkennung einer Pyridinbase ausführen will, mit Vorliebe des Jodmethyls bedienen. Ein Paar Tropfen der zu untersuchenden Base werden in einer Probirrröhre mit der gleichen Menge Jodmethyl zusammen erwärmt und das gebildete Ammoniumjodid alsdann mit etwas gepulvertem Kaliumhydroxyd und wenig Wasser zu einem dicken Brei gemischt. Bei gelindem Erhitzen desselben entwickelt sich sofort der stechende Dampf, dessen Geruch man ebenso sicher wiedererkennt wie den der Isonitrile.

Die Reaction leistet besonders gute Dienste, wenn es sich um den Nachweis minimaler Mengen von Pyridinbasen, zumal der höheren Homologen des Pyridins¹⁾, handelt, bei welchen der der ganzen Gruppe eigenthümliche Geruch schon wesentlich modificirt erscheint.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass auch die Chinolinbasen bei ähnlicher Behandlung eigenthümlich riechende Dämpfe liefern; man wird aber niemals in die Lage kommen, sie mit den aus Pyridinbasen sich entwickelnden zu verwechseln.

4. Zur Geschichte des Phosphorstickstoffchlorids.

Der merkwürdige, vor einem halben Jahrhundert von Liebig und Wöhler²⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor-pentachlorid beobachtete flüchtige Körper ist in der langen seitdem verflossenen Zeit nur selten Gegenstand der Bearbeitung gewesen. Liebig und Wöhler hatten dieser Substanz die Zusammensetzung

beigelegt. Diese Formel war von Gladstone³⁾ bei einer Wiederholung der Liebig-Wöhler'schen Versuche zunächst bestätigt worden. Als aber Laurent⁴⁾ bald darauf mit der ihm eigenthümlichen Divinationsgabe die Ansicht ausgesprochen hatte, das Phosphorstickstoffchlorid werde wohl die Zusammensetzung

haben, führte Gladstone in Verbindung mit Holmes⁵⁾ eine neue Analyse aus, deren Ergebnisse denn auch die Laurent'sche Voraussetzung vollkommen bestätigten. Gleichzeitig zeigte aber die von diesen Forschern ausgeführte Gasvolumengewichtsbestimmung, dass die Molecular-grösse des Körpers durch die Formel

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVII, 827.

²⁾ Liebig und Wöhler, Ann. Pharm. XI, 146.

³⁾ Gladstone, Ann. Chem. Pharm. LXXVI, 74.

⁴⁾ Laurent, Compt. Rend. 1850, Sept. 9.

⁵⁾ Gladstone und Holmes, Chem. Soc. J. [2] II, 275.

dargestellt wird, ein Ausdruck, welcher später von Wichelhaus¹⁾ bestätigt worden ist.

Die Ursache, weshalb diese interessante Materie nicht öfter bearbeitet worden ist, mag in der Schwierigkeit liegen, welche die Darstellung derselben bietet. Gladstone giebt die Ausbeute zu etwa 6 pCt. des angewendeten Phosphorpentachlorids an; eine viel höhere haben die im hiesigen Laboratorium angestellten Versuche auch nicht ergeben, obwohl der Process in mannichfacher Weise abgeändert worden ist. Die einfachste Methode, den Körper darzustellen, die auch Wichelhaus empfiehlt, besteht in der Sublimation einer Mischung von 1 Gew.-Th. Phosphorpentachlorid mit 2 Gew.-Th. trocknen Salmiaks. Zur Reinigung wird das sublimirte Phosphorstickstoffchlorid mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf übergetrieben.

Es schien zunächst von Interesse, zu versuchen, ob das Chlor in dem Phosphorstickstoffchlorid eines leichten Austausches gegen Atomgruppen anderer Elemente fähig sei. Einige in der angedeuteten Richtung ausgeführte Versuche, welche sich allerdings bis jetzt nur auf das Anilin und ein Paar andere Amine erstrecken, lassen in dieser Beziehung keinen Zweifel.

Verhalten des Phosphorstickstoffchlorids zum Anilin.

Das Chlorid löst sich in Anilin zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche aber schnell zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Im Hinblick auf die wahrscheinliche Zusammensetzung des erwarteten Productes hatte man 12 Mol. Anilin auf 1 Mol. des Chlorids in Anwendung gebracht. Um die Reaction zu vervollständigen, wurde die Mischung nach dem Erstarren noch einige Stunden bei 100° digerirt. Auf Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct löste sich eine erhebliche Menge von chlorwasserstoffsaurem Anilin, während eine in Wasser unlösliche Masse zurückblieb. Bei der Behandlung mit Alkohol lieferte diese Masse eine in dieser Flüssigkeit sehr schwer lösliche krystallinische Verbindung, während eine amorphe Substanz in den Alkohol überging, deren Natur unaufgeklärt geblieben ist. Als bestes Lösungsmittel für die krystallinische Verbindung erwies sich heisser Eisessig, aus dem beim Erkalten oder bei gelindem Verdampfen breite, wohlausgebildete Nadeln anschossen, welche bei 268° schmolzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte Zahlen, welche unzweifelhaft erkennen liessen, dass, der Erwartung gemäss, die Gruppe C_6H_5HN an die Stelle der Chloratome getreten war:

¹⁾ Wichelhaus, diese Berichte III, 163.

	Theorie			Versuch		
C ₃₆	432	62.88	62.61	62.70	—	—
H ₃₆	36	5.24	5.86	5.59	—	—
P ₃	93	13.54	—	—	13.78	—
N ₉	126	18.34	—	—	—	18.23
	687	100.00.				

Die Formel

setzt voraus, dass die Atomgruppe P_3N_3 unverändert aus dem Chlorid in die Anilinverbindung übergetreten sei, eine Auffassung, die man so lange gelten lassen muss, als keine Gründe für die Annahme einer Spaltung vorliegen.

Man fragt sich bei dieser Gelegenheit, ob nicht die Gruppe P_3N_3 wohl auch noch in anderen Verbindungen auftrete, denen man gewöhnlich eine einfachere Zusammensetzung zuschreibt.

Für das Phospham gilt allgemein die knappe Formel:

Sollte die Moleculargrösse dieses Körpers, welcher sich bekanntlich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorpentachlorid neben dem Phosphorstickstoffchlorid bildet, nicht vielmehr in dem Ausdruck:

gegeben sein? Die Methode, welcher wir die Kenntniss des Moleculargewichts des Phosphorstickstoffchlorids verdanken, ist leider auf das Phospham nicht anwendbar, da sich dieser Körper nicht vergasen lässt.

Solche Betrachtungen laden zu mancherlei Versuchen ein. Ist die angedeutete Auffassung des Phosphams richtig, so darf man mit Zuversicht auch die Existenz einer dem beschriebenen Anilinderivat entsprechenden Ammoniakverbindung $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_6$ erwarten, die sich gleichzeitig mit dem Phosphorstickstoffchlorid und dem Phospham bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorpentachlorid bilden dürfte:

Ebenso wird man nicht vergeblich nach einer das Phospham repräsentirenden Anilinverbindung:

suchen. Möglich, dass diese Verbindung in der oben erwähnten, gleichzeitig neben der krystallinischen Substanz entstehenden amorphen Materie bereits vorliegt. Oder aber man wird sie aus dem krystallisirten Anilinderivat durch die Einwirkung der Wärme erhalten:

In der That entwickelt das genannte Derivat beim Erhitzen reichliche Mengen von Anilin, während eine harzartige Materie zurückbleibt. Endlich scheint es nicht unwahrscheinlich, dass sich das Anilinphospham durch die Einwirkung des Phosphorstickstoffchlorids auf die krystallisirte Anilinverbindung wird gewinnen lassen:

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass andere Amine sich gegen das Phosphorstickstoffchlorid ähnlich verhalten wie das Anilin.

Der Versuch ist mit dem Paratoluidin angestellt worden. Die Erscheinungen sind den bei dem Anilin wahrgenommenen vollkommen analog. Auch in diesem Falle beobachtet man die Bildung einer amorphen und einer krystallinischen Substanz; letztere schmilzt bei ungefähr 243°.

Wasserfreies Piperidin wirkt mit grosser Heftigkeit auf das Phosphorstickstoffchlorid. Die flüssige Base erhitzt sich zum Sieden und erstarrt nach dem Erkalten zu einer Mischung von salzsaurem Piperidin und einer amorphen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Materie. Eine in Alkohol schwer lösliche, krystallinische Substanz wurde nicht beobachtet.

Bei den Versuchen über Collidinbildung und über das Phosphorstickstoffchlorid hab' ich mich der Hülfe des Hrn. Dr. S. Ruhemann zu erfreuen gehabt, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

5. Ueber tetramethylirtes Amidobenzol.

Bei der Darstellung des starren Cumidins, welche behufs Gewinnung werthvoller Azofarbstoffe von der Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in grösstem Maassstabe ausgeführt wird, entstehen zahlreiche basische Nebenproducte, welche bei einer höheren Temperatur als die Cumidine sieden. In den Werkstätten der genannten Gesellschaft hatten sich sehr erhebliche Mengen dieser Nebenproducte angesammelt, welche mir Hr. Dr. Martius zur Verfügung stellte. Die Untersuchung dieser Producte schien mir von Interesse, da sie die früher in ähnlicher Richtung unternommenen Arbeiten zu ergänzen versprach. Ich will nicht unterlassen hinzuzufügen, dass diese Untersuchung sehr dankenswerth durch eine Fractionirung der Producte im Grossen erleichtert worden ist, welche die HHrn. F. Oppenheim und F. Kleinschmidt die Güte gehabt haben, in der Rummelsburger Abtheilung der Anilinwerke ausführen zu lassen. Ich war auf diese Weise in den Besitz grösserer Mengen eines zwischen 240° und 300° siedenden Oeles gelangt.

Da das starre Cumidin durch die Einwirkung des Methylalkohols auf die salzsauren Xylidine gewonnen wird, so lag es nahe, in diesem Oele die höheren methylylirten Homologen des Cumidins zu suchen, also zunächst tetramethylylirte Verbindungen und schliesslich die penta-methylylirte Base, die ich schon früher auf anderem Wege gewonnen habe.

Ich will heute nur eine der zahlreichen Verbindungen, welche in demselben enthalten sind, näher charakterisiren.

Durch mehrfaches Fractioniren war eine ziemlich constant zwischen 250° und 270° siedende, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten worden, welche sowohl mit Salpetersäure als auch mit Salzsäure krystallinisch erstarrte. Man beobachtete aber, dass sich mit Salpetersäure weniger Krystalle bildeten als mit Salzsäure, so dass die Behandlung mit erstgenannter Säure eine Trennung in Aussicht stellte. Wirklich zeigte sich bei der Ausführung des Versuchs im Grossen, dass die Salpetersäure zwei verschiedene Salze bildete, ein krystallinisches und ein als schwere Flüssigkeit sich auscheidendes, welche sich leicht durch die Saugpumpe von einander trennen liessen.

Das starre Nitrat wurde nun mehrfach umkrystallisirt und mit Natronlauge zerlegt. Die abgeschiedene Base siedete zwischen 250 und 260° ; es lag also noch keine ganz reine Substanz vor, obwohl die Hauptmenge bei $252-253^{\circ}$ übergang. Die Analyse eines schön krystallisirten, bei 100° getrockneten Chlorhydrats zeigte indessen, dass man es mit einer tetramethylylirten Verbindung zu thun hatte. Der Formel

entsprechen:

	Theorie	Versuch
Chlor	19.13	19.06.

Hiermit stimmte auch der Platingehalt verschiedener Platinsalze der zwischen 252 und 253° übergenden Fraction. Diese Salze werden besonders schön erhalten, wenn man die salzsaure Lösung vor dem Platinzusatz mit Alkohol versetzt. Die Krystalle können ohne Veränderung bei 100° getrocknet werden.

	Theorie	Versuch	
Platinprocente	27.74	27.65	27.64 27.72.

Im völlig reinen Zustande wurde die Base aus dem weiter unten zu erwähnenden schön krystallisirten Senföle abgeschieden. Sie stellt ein farbloses Oel dar, welches bei 24° das Volumgewicht 0.978 besitzt. Sie erstarrt bei 11° zu einer weissen Krystallmasse, welche sich bei 14° wieder verflüssigt. Der Siedepunkt liegt bei $252-253^{\circ}$.

Die tetramethylylirte Base, wie sich alsbald durch die Isonitrilreaction zu erkennen giebt, ist ein primäres Amin. Wie sämmtliche

im Benzolkern alkylirte Aniline liefert sie mit den Säuren gut krystallisirte Salze, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwieriger löslich sind. Die Löslichkeit wird namentlich auch durch die Gegenwart freier Säuren beeinträchtigt.

Bisher sind nur einige der zunächst liegenden Derivate der tetramethylirten Base dargestellt und untersucht worden.

Dimethylverbindung. Digerirt man die Base mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Natriumhydrat in alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht die dimethylirte Base, welche nach dem Verdunsten des Alkohols mit Wasserdampf übergetrieben wird. Mit Alkali entwässert, stellt sie eine farblose Flüssigkeit dar, welche bei 236—238° siedet. Bemerkenswerth ist die Erniedrigung des Siedepunkts von beiläufig 15° durch den Eintritt von 2 Methylgruppen in die Amidogruppe. Ich hab' indessen Aehnliches schon früher bei der Umwandlung des Orthotoluidins in die dimethylirte Verbindung beobachtet. Das Orthotoluidin siedet bei 198°, die Dimethylverbindung bei 183°¹⁾.

Die Formel

wurde durch die Analyse eines schön krystallisirten Platinsalzes festgestellt:

	Theorie	Versuch
Platin	25.72	25.65.

Isonitril. Es lässt sich mit Leichtigkeit erhalten. 1 Gew.-Th. Base, 1 Gew.-Th. Chloroform und 1 Gew.-Th. Kaliumhydroxyd (in Alkohol gelöst) werden auf dem Wasserbade bis zum Eintreten der Reaction erwärmt. Nach der Verdünnung mit Wasser wird die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure von unzersetzt gebliebener Base befreit. Bei dem Verdunsten des Aethers bleibt das Isonitril als gelbes Oel zurück, welches beim Reiben erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird es weiss und schmilzt dann bei 51°. Es wurden ungefähr 30 pCt. der theoretischen Ausbeute an reiner Substanz gewonnen. Der Körper, welcher noch in nur wenig vermindertem Grade den furchtbaren Geruch des Isonitrils des Anilins besitzt, geht durch Destillation in das

Nitril über. Wird das Isonitril auf etwa 240° erhitzt, so tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, die Temperatur steigt, und bei 260° destillirt das Nitril, welches in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es

¹⁾ Hofmann, diese Berichte V, 704 und Thomsen, diese Berichte X, 1582.

von dem constanten Schmelzpunkt 68—69°. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche der Formel

entsprechen.

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	83.02	82.72
H ₁₃	13	8.18	8.12
N	14	8.80	—
	159	100.00.	

Bemerkenswerth ist die Stabilität dieses Nitrils. Vergeblich hat man bisher versucht, die demselben entsprechende Säure

zu gewinnen, indem man den Körper unter Druck mit Salzsäure behandelte. Die Mischung kann stundenlang bei 200° digerirt werden, ohne dass sich das Nitril verändert. Steigert man die Temperatur bis auf 250°, so erfolgt allerdings eine vollständige Zerlegung. Man erhält aber nicht die Säure, sondern den derselben entsprechenden

Kohlenwasserstoff. Dass die Reaction über die Säure hinweggegangen sei, erkennt man alsbald an der Kohlensäure, welche beim Oeffnen der Digestionsröhren mit Heftigkeit entweicht. Der auf diese Weise entstandene Kohlenwasserstoff hat die Zusammensetzung

$$\text{C}_{10}\text{H}_{14}.$$

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	89.55	89.25
H ₁₄	14	10.45	10.47
	134	100.00.	

Es sind bereits zwei Tetramethylbenzole bekannt, das starre symmetrische Durol, von Fittig und Jannasch¹⁾ aus dem Brompseudocumol, und ein unsymmetrisches flüssiges β-Durol von Letzterem²⁾ aus Brommesitylen mittelst Jodmethyl und Natrium dargestellt. Letzteres siedet bei 195—197°, also etwas höher als der oben beschriebene Kohlenwasserstoff. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um festzustellen, ob beide identisch sind.

Senföl. Digerirt man die Base am Rückflusskühler mit Schwefelkohlenstoff, so entsteht unter Schwefelwasserstoffentwicklung gleichzeitig das Senföl und der geschwefelte Harnstoff der Reihe. Wird das Reactionsproduct mit Wasserdampf behandelt, so geht ersteres über, während letzterer zurückbleibt. Man kann aber durch Hinzufügung von etwas Kaliumhydroxyd den Process so leiten, dass sich

¹⁾ Fittig und Jannasch, Zeitschr. N. F. 1870, 161.

²⁾ Jannasch, diese Berichte VIII, 356.

fast ausschliesslich Senföl bildet. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt sie constant bei 65°. Die Zusammensetzung

wurde durch eine Schwefelbestimmung festgestellt.

	Theorie	Versuch
Schwefel	16.85	16.75.

Mit gepulvertem Alkali gemischt der Destillation unterworfen, liefert das Senföl neben Carbonat und Sulfid die Base, welche man auf diese Weise sehr rein erhält. Mit den Aminen verbindet sich das Senföl leicht zu Sulfoharnstoffen. Wie bereits bemerkt, entsteht der

Sulfoharnstoff, wenn die Base mit Schwefelkohlenstoff ohne Alkali erwärmt wird. Bequemer wird er durch längere Digestion der Base mit dem Senföl gewonnen. Er besitzt die charakteristischen Eigenschaften, zumal auch den bitteren Geschmack der Sulfoharnstoffe. Aus Alkohol, in dem er schwer löslich ist, krystallisirt er in vierseitigen Platten, welche bei 278° schmelzen.

Die Formel

wurde durch eine Schwefelbestimmung bestätigt.

	Theorie	Versuch
Schwefel	9.41	9.74.

Phenol. Der Uebergang erfolgt mit grosser Leichtigkeit. Leitet man durch eine Lösung von 15 Gew.-Th. Base in einer Mischung von 500 Gew.-Th. Wasser und 10 Gew.-Th. Schwefelsäure nach Hinzufügung von 8 Gew.-Th. Kaliumnitrit einen Strom von Wasserdampf, so geht das Phenol alsbald als eine farblose Flüssigkeit über, welche schnell zu weissen Krystallen erstarrt. Diese Krystalle schmelzen bei 80—81°; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Schmelzpunkt nicht mehr verändert. Diese schöne Substanz hat die allgemeinen Charaktere der Phenole. Wird die wässrige Lösung mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, so entsteht ein Chinon, welches genauer untersucht werden soll.

Die Formel

verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	80.00	79.96
H ₁₄	14	9.33	9.42
O	16	10.67	—
	150	100.00.	

6. Umwandlung aromatischer Amine in Aether der Phenole.

In der Notiz über das tetramethylirte Amidobenzol (vergl. S. 1912) ist des dieser Base entsprechenden Kohlenwasserstoffs gedacht worden, welcher durch Einwirkung der Salzsäure bei hoher Temperatur auf das Nitril gewonnen wurde. Diese Gewinnungsweise ist aber umständlich, und da man zur besseren Charakterisirung des Kohlenwasserstoffs grösserer Mengen bedurfte, so sollte derselbe direct aus der Base durch Umwandlung in die Diazoverbindung und Zerlegung derselben durch Alkohol nach der Methode von Griess dargestellt werden.

Bei Ausführung des Versuches war man erstaunt, statt des Kohlenwasserstoffs eine höher siedende Verbindung zu erhalten. Man hatte bei diesem Versuch 15 Gew.-Th. Base, 10 Gew.-Th. Schwefelsäure, 150 Gew.-Th. Alkohol und 8.5 Gew.-Th. Kaliumnitrit angewendet. Nach beendeter Reaction war der Alkohol verdunstet und durch die rückständige Flüssigkeit Wasserdampf geleitet worden, welcher ein mit Krystallen durchsetztes aromatisches Oel übergeführt hatte. Die Krystalle waren alsbald als Phenol erkannt und durch Behandlung mit Alkali entfernt worden. Die aromatische Flüssigkeit wurde getrocknet und über kautischen Baryt rectificirt. Sie siedete constant bei 236—237°, konnte also der Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt bei 192—193° liegt, nicht sein. Die Analyse, bei welcher allerdings ein kleiner Verlust stattfand, wies unzweideutig auf den Aethyläther des tetramethylirten Phenols hin, dessen Bildung im Uebrigen leicht verständlich war.

Der Formel

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C ₁₂	144	80.89	80.21
H ₁₈	18	10.11	9.86
O	16	9.00	—
	178	100.00.	

Bei einer Wiederholung der Operation wurden ähnliche Ergebnisse beobachtet.

Um zu erfahren, ob die Bildung von Phenoläthern unter diesen Umständen eine allgemeinere sei, wurde derselbe Versuch mit dem starren Cumidin angestellt, von dem mir Hr. Martius zum Zweck einer eingehenderen Untersuchung grössere Mengen freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Die Verhältnisse wurden ähnlich gewählt und dieselben Bedingungen eingehalten wie bei dem Versuche mit der

tetramethylirten Base. Das Ergebniss war ein den Erwartungen entsprechendes. Es waren reichliche Mengen des Aethyläthers des Phenols entstanden, welche, nach Entfernung von etwas gleichzeitig gebildetem Phenol durch Behandlung mit Natronlauge und nach mehrmaliger Rectification über kaustischen Baryt, den constanten Siedepunkt $223 - 224^{\circ}$ zeigten. Der Aether ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von angenehmem aromatischen Geruch; er ist leichter wie Wasser. Mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, spaltet er sich in das Phenol und Chloräthyl, welches beim Oeffnen der Röhren in Strömen entweicht.

Die Verbindung

verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	80.48	80.00
H ₁₆	16	9.76	9.68
O	16	9.76	—
	164	100.00.	

Bei mehreren Versuchen wurden zwischen 30 und 40 pCt. der angewendeten Menge Cumidins an Aether gewonnen. Da sich gleichzeitig kaum Spuren eines Kohlenwasserstoffs und nur verhältnissmässig wenig Phenol gebildet hatte, so musste noch ein anderes Product entstanden sein. Dies fand sich auch bald, als der harzige Rückstand, welcher nach dem Uebertreiben des Aethers mittelst Wasserdampf zurückgeblieben war, untersucht wurde. Derselbe zeigte nachgerade krystallinisches Gefüge. Mit Alkohol behandelt, hinterliess derselbe eine weisse, schwerlösliche, krystallinische Materie, welche den Schmelzpunkt 173° zeigte. Sie ist identisch mit einem, vor Kurzem von Hrn. stud. Karl Auwers im hiesigen Laboratorium bei der Darstellung des Phenols des starren Cumidins aufgefundenen Körper, über welchen derselbe demnächst berichten wird.

Man konnte nicht zweifeln, dass die Gegenwart anderer Alkohole bei der Diazotirung der Amine in gleicher Weise die Bildung von Phenoläthern bedingen werde.

Wurde bei der Behandlung des schwefelsauren Cumidins mit Kaliumnitrit statt des Aethylalkohols Methylalkohol zugesetzt, so entstand der Methyläther des Phenols, eine Flüssigkeit, die der Aethylverbindung sehr ähnlich ist. Er siedet bei $213 - 214^{\circ}$. Es wurden zwischen 40 und 50 pCt. des verwendeten Cumidins an Methyläther erhalten.

Bei der Analyse wurden die der Formel

entsprechenden Werthe gefunden:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	80.00	79.98
H ₁₄	14	9.33	9.68
O	16	10.67	—
	150	100.00.	

Der Versuch wurde endlich auch noch mit Amylalkohol angestellt, welcher ohne jede Schwierigkeit einen bei 265—266° siedenden Aether lieferte. Die Ausbeute ist in diesem Falle noch höher, was indessen theilweise auch durch das höhere Moleculargewicht des Amylalkohols bedingt sein mag. Es wurden nicht weniger als 60 pCt. des angewendeten Cumidins erhalten.

Angesichts dieser Ergebnisse lag es nahe, auch andere Amine in der gedachten Richtung zu untersuchen, zunächst begreiflicher Weise das Anilin und die Toluidine. Ich habe in der That in allen Fällen die Aether erhalten. Anisol und Phenetol liessen sich auf diese Weise in erheblicher Menge gewinnen. Die Ausbeuten waren aber ungleich niedriger als bei den kohlenstoffreicheren Aminen.

Die Bildung der Phenoläther unter den angedeuteten Bedingungen scheint daher eine ganz allgemeine zu sein, und es wäre auffallend gewesen, wenn sie bei der umfassenden Verwerthung des Diazotirungsprocesses bisher unbeachtet geblieben waren. Ich dachte natürlich zunächst, dass Griess dieser Aetherbildung begegnet sein müsse, habe aber bei ihm keine Angaben finden können. In seiner klassischen Abhandlung ¹⁾ über die Veränderungen des Diazobenzols unter dem Einflusse von Reagentien wird unter den Umbildungsproducten durch die Einwirkung des Alkohols neben verschiedenen Nitroproducten des Phenols nur noch das Benzol genannt. Auf diese Angabe der Benzolbildung hin, welche ich übrigens in jeder Beziehung bestätigen kann, wird Behandlung einer Diazoverbindung mit Alkohol als allgemeine Darstellungsweise der Kohlenwasserstoffe aus den Aminen angegeben, während der Aetherbildung gar nicht gedacht wird.

Bei einer sorgfältigen Umschau in der Literatur findet man indessen, dass Aetherbildung bei der Erzeugung von Diazoverbindungen in Gegenwart von Alkoholen gleichwohl schon mehrfach beobachtet worden ist. Hier mag zunächst daran erinnert werden, dass Hoffmeister ²⁾ bei der Einwirkung von Phenol auf schwefelsaures Diazobenzol stets

¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 39.

²⁾ Hoffmeister, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 194.

einer gewissen Menge Phenyläther begegnet ist. Die Ausbeute war allerdings eine verschwindend kleine (kaum $\frac{1}{2}$ pCt.). Später ist Fittica¹⁾ auf dieselbe Reaction gestossen, als er die der Metamidobenzoësäure entsprechende schwefelsaure Diazoverbindung statt mit Wasser mit Alkohol zerlegte. Er erhielt statt Oxybenzoësäure Aethyloxybenzoësäure. Endlich sind derartige Aetherbildungen noch jüngst erst von G. Schultz²⁾ mitgetheilt worden. Bei der Behandlung der alkoholischen Lösungen verschiedener Tolidine mit salpetriger Säure erhielt derselbe neben Kohlenwasserstoffen stets erhebliche Mengen der Aethyläther von Dikresolen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. J. Frentzel für seine Hülfe bei Ausführung der Versuche über das tetramethylirte Amidobenzol und über den Phenoläther meinen verbindlichen Dank zu sagen.

7. Umwandlung aliphatischer primärer Alkylamine durch alkalische Bromlösung in die entsprechenden Nitrile.

In einer vor Kurzem³⁾ veröffentlichten kleinen Arbeit habe ich gezeigt, dass die Amide der höheren Glieder der aliphatischen Reihen durch alkalische Bromlösung in die Nitrile der nächsten kohlenstoffärmeren Reihen übergeführt werden. Aus dem Nonoxylamid z. B. entsteht auf diese Weise Octonitril:

Das gleichzeitige Auftreten von Aminen in dieser Reaction liess es wahrscheinlich erscheinen, dass der Nitrilbildung die Erzeugung eines Amins von gleichem Kohlenstoffgehalte vorausgehe. In dem gedachten Processe würde sich also in erster Linie Octylamin erzeugen. Dass dem wirklich so sei, dafür spricht die Leichtigkeit, mit welcher aus Octylamin bei der Behandlung mit Brom in alkalischer Lösung Octonitril entsteht.

In einer schon vor einigen Jahren⁴⁾ veröffentlichten Notiz ist bereits die Umwandlung der primären aliphatischen Monamine in monoalkylirte Bromstickstoffe durch alkalische Bromlösung erwähnt worden. Das Octylamin liefert unter diesen Umständen die Verbindung

¹⁾ Fittica, diese Berichte XI, 1209.

²⁾ G. Schultz, diese Berichte XVII, 468 und 475.

³⁾ Hofmann, diese Berichte XVII, 1406.

⁴⁾ Hofmann, diese Berichte XVI, 558.

welche als schweres Oel zu Boden sinkt. Kocht man dieses Oel mit überschüssiger Natronlauge, so erfolgt eine heftige Reaction, und die nunmehr auf der Oberfläche schwimmende ölige Verbindung ist nichts anderes als Octonitril.

Bei der Bildung von Octonitril aus Nonoxylamid hat man also nicht weniger als drei auf einander folgende Phasen zu unterscheiden:

1. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CO}, \text{NH}_2 + \text{BrBr} + 4\text{NaHO} = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$
 $+ 2\text{NaBr} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}.$
2. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2 + 2\text{BrBr} + 2\text{NaHO} = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2 + 2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}.$
3. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2 + 2\text{NaHO} = \text{C}_7\text{H}_{15}\text{CN} + 2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}.$

Man hat es hier, wie man sieht, mit einer Art umgekehrter Mendius'scher Reaction zu thun. In dieser Reaction geht das Nitril unter Fixirung von 4 At. Wasserstoff in das primäre Amin über; unter dem Einfluss einer alkalischen Bromlösung werden diese 4 At. Wasserstoff in der Form von Bromwasserstoff wieder eliminirt und das Nitril zurückgebildet.

Die Umwandlung der Amine in die Nitrile von gleichem Kohlenstoffgehalt, welche sich in den höheren Reihen mit Leichtigkeit vollzieht, lässt sich in den Aminen der niederen Reihen nicht mehr mit Sicherheit verfolgen. Von der fünften Reihe abwärts erhält man nur noch kleine Mengen von Nitrilen, und schliesslich hört die Nitrilbildung scheinbar ganz auf. Da sich aber nachweislich in jedem Falle aus dem Amin ein alkylirter Bromstickstoff erzeugt, so darf man wohl annehmen, dass sich auch hier aus diesem zunächst das Nitril bilden werde, welches aber, weit zersetzlicher als die kohlenstoffreicheren Verbindungen, schnell in Säure und Ammoniak übergeht. Das den primären Aminen, wenn sie durch die Einwirkung alkalischer Bromlösung auf Säureamide gewonnen worden sind, beigemischte Ammoniak¹⁾ dürfte wesentlich aus dieser Quelle stammen.

Die Ueberführung der Amine in Nitrile von gleichem Kohlenstoffgehalt kann bei der Untersuchung dieser Klasse von Körpern gelegentlich willkommene Dienste leisten, zumal wenn man genöthigt ist, in kleinem Maassstabe zu arbeiten. Hat man bei der Behandlung eines Amins mit alkalischer Bromlösung ein Nitril erhalten, so lässt sich dieses durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in das zugehörige Amid verwandeln, dessen Schmelzpunkt möglicher Weise über die Natur des betreffenden Amins alsbald erwünschten Aufschluss giebt.

8. Ueber Dinaphtylsulfon.

In den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin werden grosse Mengen von Naphtalinsulfosäure behufs Gewinnung der

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XV, 766.

Naphtole dargestellt. In dem für die Umwandlung der Sulfonsäure in Calciumsalz überschüssig zugesetzten Kalk hat Dr. Martius neben Naphtalin eine krystallinische Materie beobachtet, welche er mir zur Untersuchung sandte.

Man konnte kaum einen Zweifel hegen, dass hier die von Stenhouse und Groves¹⁾ beschriebenen Dinaphtylsulfone vorlagen. Der Versuch hat dies denn auch ohne weiteres bestätigt.

Als man das Rohproduct, grau gefärbte harte Stücke darstellend, nach dem Pulverisiren, um den Kalk zu entfernen, mit Salzsäure behandelte, blieben die Sulfone mit viel Naphtalin gemischt zurück. Letzteres wurde durch einen anhaltenden Wasserdampfstrom entfernt; der Rückstand erwies sich als ein Gemenge der von den beiden genannten Chemikern aufgefundenen Sulfone. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol liess sich leicht ein bei 178—179° schmelzender, in glänzenden weissen Nadeln krystallisirender Körper isoliren, offenbar das β -Dinaphtylsulfon, dessen Schmelzpunkt Stenhouse und Groves bei 177° gefunden haben. Zum Ueberfluss wurde die Substanz noch durch die Analyse identificirt. Die Formel

verlangt

	Theorie	Versuch	
Kohlenstoff	75.47	75.36	75.12
Wasserstoff	4.40	4.32	4.44.

Das β -Dinaphtylsulfon war in dem untersuchten Producte vorwaltend, aber auch das bei 123° schmelzende α -Dinaphtylsulfon von Stenhouse und Groves konnte, obwohl weniger leicht, aus dem niedriger schmelzenden Producte isolirt werden. Ich habe der trefflichen Beschreibung, welche die Genannten von beiden Substanzen gegeben, nichts hinzuzufügen.

Ich hatte gehofft, dass sich das centnerweise zur Verfügung stehende Nebenproduct als eine ergiebige Quelle für die Gewinnung der Dinaphtylsulfone, welche noch nicht eingehender untersucht worden sind, erweisen werde: allein die Gegenwart sehr grosser Mengen von Kalk und Naphtalin erschweren die Reindarstellung. Immerhin schien es angezeigt auf dieses Nebenproduct hinzuweisen.

9. Kaffeesäure im Schierling.

Angesichts der unverkennbaren Aehnlichkeit sowohl in der Zusammensetzung als auch im chemischen Verhalten, welche die Forschung zwischen dem Conydrin und dem Tropin nachgewiesen hat, warf sich die Frage auf, ob nicht ersteres gerade so wie letzteres

¹⁾ Stenhouse und Groves, diese Berichte IX, 682.

im Organismus der Pflanze mit einer Säure verbunden vorkomme. Es war zu untersuchen, ob im Schierling eine dem Atropin der Tollkirsche entsprechende Verbindung vorhanden sei, welche mit den Elementen des Wassers auf der einen Seite Conydrin, auf der anderen Seite eine Säure liefert, gerade wie das Atropin unter ähnlichen Bedingungen in Tropin und Tropasäure übergeht.

Im Sinne dieser Betrachtung habe ich Hrn. Wilh. Merck gebeten, nach einer solchen Materie in den Laugen zu fahnden, aus welchen in seinen Werkstätten Coniin und Conydrin gewonnen werden.

Dieser Bitte hat Hr. Merck mit einer Bereitwilligkeit, für die ich ihm nicht dankbar genug sein kann, entsprochen. Schon nach wenigen Wochen erhielt ich von ihm einen noch stark gefärbten und mit harzigen Substanzen vermischten krystallinischen Körper von sauren Eigenschaften. Derselbe war auf die Weise gewonnen worden, dass man nach dem Uebertreiben des Coniins und Conydrins die alkalischen Laugen mit Säure übersättigt und mit Aether behandelt hatte. Aus der ätherischen Lösung hatte sich beim Verdunsten der Körper ausgeschieden.

Die Säure liess sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser, schliesslich unter Zusatz von etwas Thierkohle, leicht reinigen. Auf diese Weise wurden Blättchen von gelblicher Farbe erhalten, welche in der Nähe von 213° unter Bräunung und beginnender Zersetzung schmolzen. Die Säure löst sich leicht in Wasser und Alkohol; diese Lösungen nehmen, mit Eisenchlorid versetzt, eine grasgrüne Färbung an, welche auf Zusatz von etwas Natriumcarbonat in rothviolett umschlägt. Die Lösungen der Säure in Alkalien besitzen eine gelbe Farbe; mit den Alkalien geschmolzen liefert die Säure zunächst Protocatechusäure und dann Brenzcatechin.

Diese Eigenschaften charakterisiren die aus dem Schierling gewonnene Säure als Kaffeesäure,

welche zuerst von Hlasiwetz¹⁾ als Zersetzungsproduct der Kaffeegebsäure beobachtet, später von Tiemann und Nagai²⁾ aus dem Aldehyd der Protocatechusäure dargestellt worden ist.

Die Identität ist überdies durch die Analyse festgestellt worden.

	Theorie		Versuch	
C ₉	108	60.00	59.65	59.58
H ₈	8	4.45	4.84	4.78
O ₄	64	35.55	—	—
	180	100.00.		

¹⁾ Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. CXLII, 358.

²⁾ Tiemann und Nagai, diese Berichte XI, 657.

10. Ueber Acediamin.

Vor mehr als fünfundzwanzig Jahren hat Adolf Strecker¹⁾ eine interessante Arbeit über die Einwirkung der wasserfreien Chlorwasserstoffsäure auf das Acetamid veröffentlicht. Man wusste längst, dass der Sauerstoff der aliphatischen Säuren durch den Wasserstoff von 1 Mol. Ammoniak in der Form von Wasser eliminirt werden kann — Bildung von Nitrilen; Strecker zeigte, dass diese Elimination auch durch 2 Mol. Ammoniak bewerkstelligt werden kann — Bildung von Diaminen. Dem Acetonitril zur Seite stellt sich das Acetodiamin oder Acediamin:

Das Acediamin ist eine starke Base, welche mit den Säuren wohlcharakterisirte, sehr lösliche Salze bildet, aus diesen Salzen aber in Freiheit gesetzt sich alsbald wieder mit 2 Mol. Wasser in Essigsäure und Ammoniak zurückverwandelt.

Strecker hat die Zusammensetzung des Acediamins durch eine sorgfältige Analyse des Platinsalzes und durch die Schwefelsäurebestimmung in dem Sulfat über allen Zweifel festgestellt.

Für mich hat das Acediamin stets ein Interesse gehabt, insofern es sich als das Prototyp einer Reihe von aromatischen Diaminen auffassen lässt, welche, durch die Einwirkung von Phosphorthrichlorid auf eine Mischung von Essigsäure mit aromatischen Monaminen gebildet, mir später durch die Hände gegangen sind²⁾. Die aus Essigsäure und Anilin auf diese Weise gebildete sehr charakteristische Base, welche ich unter dem Namen Aethenyldiphenyldiamin beschrieben habe, ist nichts anderes als diphenylylirtes Acediamin:

Die Untersuchung des Aethenyldiphenyldiamins sowie einer ganzen Reihe homologer und analoger aromatischer Diamine, welche später theilweise von mir selber, theilweise von Andern, zumal von Wallach, ausgeführt worden ist, durfte als eine, wenn auch nicht nothwendige, immerhin willkommene Bestätigung der Strecker'schen Versuche über das Acediamin gelten, welches im Anschluss an die von mir vorgeschlagene Nomenclatur als Aethenyldiamin anzusprechen war.

Unter diesen Umständen muss es befremdlich erscheinen, dass diese Versuche gleichwohl angezweifelt worden sind.

Beim Nachlesen über hierhergehörige Verbindungen fiel mir eine schon ältere Notiz in den Berichten der Deutschen chemischen Gesell-

¹⁾ Strecker, Ann. Chem. Pharm. CIII, 328.

²⁾ Hofmann, Monatsber. der Berl. Akad. 1865, 649.

schaft ¹⁾ in die Hände, nach welcher es Hrn. N. Tawildarow bei einer Wiederholung der Strecker'schen Versuche nicht gelungen war, das Acediamin zu erhalten. In der Petersburger Correspondenz vom 10. Mai 1872 finde ich:

»Hr. N. Tawildarow hatte aus München einige Mittheilungen, die das Acediamin betreffen, eingesandt. Es ist ihm auf keine Weise gelungen, diesen von Strecker beschriebenen Körper zu erhalten, weder aus Acetamid durch Einwirkung von Salmiak noch aus Acetonitril durch Einwirkung von Ammoniak oder Jodammonium oder Acetamid und Salzsäure. Nach der Darstellungsweise von Strecker erhielt er nur ein Gemenge von HCl-Diacetamid mit Salmiak; er ist daher geneigt, das HCl-Acediamin für ein Gemenge von Diacetamid mit Salmiak zu halten«.

Diesem Zweifel an der Existenz des Acediamins konnte von dem Entdecker des Acediamins nicht mehr entgegengetreten werden, da dieser ausgezeichnete Forscher schon einige Monate früher (7. Novbr. 1871) durch den viel zu frühen Tod der Wissenschaft und seinen Freunden entrissen worden war. Andere Chemiker scheinen von den Zweifeln Tawildarow's nicht beunruhigt worden zu sein, wenigstens hat, soweit mir bekannt geworden, keiner von dem Misserfolge desselben Notiz genommen, ist ja doch auch, abgesehen von zahlreichen aromatischen Derivaten, welche man kennen gelernt hatte, inzwischen auch ein wahres Homologon des Acediamins, die entsprechende Propylverbindung, von Pinner und Klein ²⁾ erhalten worden. Wenn ich nun gleichwohl heute das Acediamin nochmals dargestellt habe, so ist dies begreiflich nicht geschehen, weil ich an Strecker's Versuchen irgendwie gezweifelt hätte, sondern weil es mir bei der Beschäftigung mit analogen Körpern von Interesse schien, die Schwierigkeiten kennen zu lernen, auf welche Tawildarow gestossen war. Dies ist mir indessen in keinerlei Weise gelungen, da ich, nach der Vorschrift Strecker's arbeitend, alsbald eine ganz befriedigende Ausbeute an Acediamin gewonnen habe.

Bei der Destillation des Acetamids in einem Strome trocknen salzsauren Gases wurden sämtliche Erscheinungen beobachtet, welche Strecker so klar und bündig beschrieben hat. Da es sich hier nur um die Darstellung des Acediamins handelte, so wurde von der Untersuchung der flüchtigen Producte — welche nach Strecker aus Acetamid, Diacetamid, Acetylchlorid und Acetonitril bestehen — Abstand genommen. In der Retorte blieb ein krystallinischer Rückstand, welcher das Chlorhydrat des Acediamins enthalten musste. Er wurde mit absolutem Alkohol behandelt, der einen grossen Theil löste,

¹⁾ Diese Berichte V, 477.

²⁾ Pinner und Klein, diese Berichte XI, 1484.

während ein anderer Theil, aus Salmiak bestehend, ungelöst blieb. Nach dem Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade wurden prismatische Krystalle erhalten, welche, um möglicherweise noch vorhandenen Salmiak zu entfernen, nochmals in einer Mischung von Alkohol und Aether aufgelöst wurden. Durch Wiederholung dieses Processes wurde ein Salz erhalten, welches keinen Salmiak mehr enthielt, denn selbst in concentrirter Lösung wurde durch Platinchlorid kein Niederschlag mehr hervorgebracht.

Die Analyse des von Strecker nicht näher untersuchten Chlorhydrats führte zu der Formel:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₂	24	25.39	25.19	—	—
H ₇	7	7.41	7.67	—	—
N ₂	28	29.63	—	—	—
Cl	35.5	37.57	—	—	37.76
	94.5	100.00.			

448. V. v. Richter und H. Münzer: Ueber Benzolazoketone.

(Eingegangen am 13. August.)

In analoger Weise wie Fittig und Erdmann¹⁾ von der Phenylisocrotonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ausgehend durch Destillation, unter Abspaltung von Wasser, zu der interessanten Synthese des α -Naphthols gelangten, so liess sich aus der Benzolazoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die Bildung des nur schwierig zugänglichen Oxycinnolins²⁾ erwarten:

Ein Weg zur Gewinnung der bisher noch nicht bekannten Benzolazoessigsäure bot sich in der Umwandlung der Benzolazoacetessigester und Benzolazomalonsäureester dar. V. Meyer hat gezeigt³⁾, dass die ersteren Verbindungen, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, aus

¹⁾ Diese Berichte XVI, 43.

²⁾ Diese Berichte XVI, 677.

³⁾ Diese Berichte X, 2075.