Die in sehr weiten Grenzen von der Verdünnung unabhängige Scheidung des Salmiaks in Ammoniak, welches als Hexamethylentetramin gebunden bleibt und in Salzsäure, führt zu einer höchst einfachen Methode zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds, welche in der Chemikerzeitung ausführlicher beschrieben werden soll.

Florenz, Istitute di Studi superiori.

Ueber
Verbindungen von Anilinsulfit mit Aldehyden;
von *C. Speroni*.

In einer in diesen Annalen¹⁾ erschienenen ausführlicheren Abhandlung über die aus Aldehyden und Anilinsulfit entstehenden Verbindungen gelangt A. Eibner zu dem Resultate, dass sich in den meisten Fällen eine einzige, in wenigen Fällen auch wohl zwei Verbindungen bilden, welche, bezüglich ihrer Constitution, als Sulfit und Anhydrosulfit der beiden Basen:

aufzufassen seien. Er glaubt annehmen zu dürfen, dass die vor längerer Zeit von Hugo Schiff beschriebenen Verbindungen²⁾, sowie die von A. Michaelis³⁾ dargestellte

mit einzelnen der von ihm beschriebenen Verbindungen identisch seien.

Nun hat Schiff selbst eine von ihm beschriebene Oenantholverbindung, $\text{SO}_2.2\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}.2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, später nicht mehr wieder erhalten können. Bei sämtlichen früher von Schiff erhal-

¹⁾ A. Eibner, diese Annalen **316**, 89 (1901).

²⁾ H. Schiff, diese Annalen **140**, 125 (1866); **144**, 46 (1867); **210**, 123 (1881); **248**, 144 (1888).

³⁾ A. Michaelis, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 749 (1891).

tenen Verbindungen ist nur die schweflige Säure bestimmt worden und es hat sich dann gezeigt, dass diese Bestimmung allein zur Feststellung der Zusammensetzung nicht in allen Fällen ausreicht. Sehr häufig werden schwer trennbare Gemenge zweier Verbindungen erhalten, so dass neben dem Schwefel jedenfalls noch der Stickstoff bestimmt werden muss, um die Zusammensetzung festzustellen und um sich gegen das Vorliegen von Gemengen sicherzustellen.

Von Prof. Schiff aufgefordert, mit Beachtung dieser Vorsichtsmassregeln einzelne dieser Verbindungen aufs Neue zu untersuchen, habe ich bestätigen können, dass derselbe Aldehyd in den meisten Fällen mit Anilin und schwefliger Säure mehrere Verbindungen bilden kann. Mein Zweck war nur festzustellen, unter welchen Bedingungen diese verschiedenen Verbindungen entstehen und in welchen Proportionen die drei Constituenten dabei betheiligt sind. Die Constitution dieser Verbindungen lasse ich ganz bei Seite, um nicht das von Eibner bearbeitete Gebiet zu berühren.

Bezüglich einer Bemerkung Eibner's, dass die früher von Schiff ausgeführten Schwefelbestimmungen nothwendig zu grosse Werthe ergeben mussten, weil sie auf jodometrischem Wege ausgeführt worden, mache ich darauf aufmerksam, dass damals die Analysen (mit Ausnahme derjenigen einer Oenantholverbindung) auch gewichtsanalytisch controlirt wurden. Uebrigens hat Schiff auch angegeben, bei welchen Verbindungen die jodometrische Methode angewandt werden kann und bei welchen nicht. Ferner ist zu bemerken, dass Schiff's ältere Analysen im Allgemeinen etwas *weniger* Schwefel ergeben, als Eibner in Verbindungen fand, welche er mit den Schiff'schen identisch oder denselben naheliegend betrachtet. Die jodometrische Methode kann also, da, wo sie überhaupt anwendbar ist, doch annähernde Resultate ergeben. Bei den nachfolgend beschriebenen Verbindungen ist indessen die jodometrische Methode nicht zur Anwendung gekommen. Nach Zerstörung der Verbindung durch concentrirte Salpetersäure, zuerst in der Kälte,

dann bei höherer Temperatur, wurde der Schwefel jedesmal als Baryumsulfat bestimmt.

Oenanthol und neutrales Anilinsulfit,

Schüttelt man eine wässrige Lösung von Anilinsulfit mit Oenanthol, so scheidet sich ein röthliches Oel aus, welches langsam zu einer gelblichen Masse erstarrt. Wird nach dem Trocknen durch Waschen mit Aether alles darin Lösliche entfernt, dann bleibt ein weisses Krystallpulver von scharfem Geruch, welches unter Zersetzung bei 100° schmilzt.

	Berechnet	Gefunden
N	7,33	7,04
S	8,38	8,23

Fast unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Zersetzt sich bereits beim Kochen mit letzterem unter Bildung von Oenanthylidenanilin. Säuren und Alkalien bewirken bereits in der Kälte sofortige Zersetzung.

Dieselbe Verbindung wird stets erhalten, wenn die drei Componenten in wässriger Lösung auch in anderem Verhältniss zur Anwendung kommen und jede Erwärmung dabei vermieden wird.

Oenanthol und Anilinanhydrosulfit, SO₂, 2C₆H₇N, C₇H₁₄O.

Man übersättigt Anilin in *ätherischer* Lösung mit trockner schwefliger Säure und fügt Oenanthol hinzu. Weisses, bei 98° unter Zersetzung schmelzendes Pulver, welches der wasserhaltigen Verbindung sehr ähnlich ist und sich auch wie diese verhält.

	Berechnet	Gefunden
N	7,69	7,57 7,74
S	8,79	8,60 9,03

Isovaleraldehyd und neutrales Anilinsulfit,

Zwei Mol. Anilin, welche man bei Gegenwart der zur Lösung des Sulfit hinreichenden Wassermenge mit schwefliger

Säure neutralisirt, werden unter Schütteln allmählich mit einem Mol. Isovaleraldehyd vermischt. Die Verbindung scheidet sich sogleich als weisses Krystallpulver ab, welches sich beim Trocknen an der Luft grünlich färbt. Schmelzp. 115—117°.

	Berechnet	Gefunden
N	7,91	7,45 8,12
S	9,04	8,70 9,05

Verhält sich wie die entsprechende Oenantholverbindung und auch sie entsteht, wenn die Componenten in anderen Verhältnissen angewandt werden; nur ist sie bei Ueberschuss von Valeraldehyd schwieriger zu reinigen.

Isovaleraldehyd und Anilinanhydrosulfit,

Wie die entsprechende Oenantholverbindung in ätherischer Lösung bereitet, bildet sie ein bei 122—124° unter Zersetzung schmelzendes, weisses Krystallpulver.

	Berechnet	Gefunden
N	8,33	8,20 8,28
S	9,52	9,74 9,80

Benzaldehyd und neutrales Anilinsulfit, $\text{H}_2\text{SO}_3, 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{C}_7\text{H}_6\text{O}$.

Zwei Mol. Anilin werden bei Gegenwart der nöthigen Wassermenge mit schwefliger Säure bis zu ungefährrer Neutralisation versetzt und die Lösung mit einem Mol. Benzaldehyd unter starkem Umschütteln vermischt. Die gelbliche, krystallinische Verbindung wird auf dem Filter mit wässriger schwefliger Säure und nach dem Trocknen noch mit Aether gewaschen. Schmilzt bei 130°.

	Berechnet	Gefunden
N	7,49	7,06 7,61
S	8,56	8,71 8,74

Verhält sich wie die anderen neutralen Sulfit enthaltenden Verbindungen.

Benzaldehyd und Anilinbisulfit, H₂SO₃, C₆H₇N, C₇H₆O.

Wird in wässriger Lösung die schweflige Säure nicht nur mit Anilin neutralisirt, sondern noch schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet, dann verläuft die Reaction mit Benzaldehyd in etwas verschiedener Weise. Es scheidet sich unter diesen Verhältnissen ein bläuliches Pulver ab, welches aus kleinen, erst bei 135° schmelzenden Blättchen besteht und die Componenten in anderer Proportion enthält.

	Berechnet	Gefunden
N	4,98	5,10
S	11,39	11,61

Von Wasser wird die Verbindung nicht leicht befeuchtet, viel leichter von wässriger Lösung von Anilinsulfit. Damit einige Zeit geschüttelt, nimmt die Verbindung ein Mol. Anilin auf und verwandelt sich in die vorhergehend beschriebene. (Gefunden 7,28 pC. N und 8,64 pC. S.)

Diese Verbindung, sowie das entsprechende Derivat des Salicylaldehyds haben die Formel der bekannten Bertagninischen Verbindungen von Alkalibisulfiten mit Aldehyden (1852). Hierher gehören auch die von Hugo Schiff beschriebenen Derivate des Amylaminbisulfits⁴⁾ und der Bisulfiten von Aminosäuren⁵⁾, sowie ein grosser Theil der von G. Pellizzari analysirten Bisulfitderivate des Alloxans⁶⁾. Es dürfen wohl auch die von Dimroth und Zöppritz dargestellten Verbindungen von Anilinchlorhydrat mit aromatischen Aldehyden⁷⁾ nach den Formeln:

hierher gerechnet werden.

⁴⁾ Diese Annalen **144**, 46 (1867).

⁵⁾ Diese Annalen **210**, 124 (1881).

⁶⁾ Diese Annalen **248**, 146 (1888).

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 988 (1902).

Benzaldehyd und Anilinanhydrosulfit, $\text{SO}_2, 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{C}_7\text{H}_6\text{O}$.

Sättigt man die ätherische Lösung von zwei Mol. Anilin mit schwefliger Säure und fügt der gelben Lösung ein Mol. Benzaldehyd zu, so scheidet sich diese Verbindung als weisses Krystallpulver sogleich ab. Man wäscht es mit Aether, welcher etwas schweflige Säure enthält.

	Berechnet	Gefunden
N	7,87	7,51 7,76
S	8,99	8,97 9,50

Die Verbindung schmilzt bei $138\text{--}140^\circ$ unter Gasentwicklung.

Bemerkenswerth ist, dass diese Verbindung gleichzusammengesetzt ist mit derjenigen, welche Michaelis (loc. cit.) erhielt, als er eine alkoholische Lösung gleicher Moleküle von Anilin und Thionylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{SO}$, mit Benzaldehyd behandelte. Diese schmilzt bereits bei 124° , lässt sich unzersetzt aus Alkohol umkrystallisiren, während meine Verbindung in Alkohol sehr wenig löslich ist und bereits in warmem Alkohol anfängt sich zu zersetzen.

Salicylaldehyd und neutrales Anilinsulfit,

Diese Verbindung bildet sich bei Einwirkung von Salicylaldehyd auf einen starken Ueberschuss an wässriger Lösung von neutralem Anilinsulfit. Sie verhält sich ganz wie die entsprechende Benzoylverbindung, schmilzt aber schon bei 115° .

	Berechnet	Gefunden
N	7,18	6,68
S	8,21	8,51

Dieser Verbindung scheint sich stets eine geringe Menge der folgenden beizumengen.

Salicylaldehyd und Anilinbisulfit, $\text{H}_2\text{SO}_3, \text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.

Man erhält diese Verbindung aus wässrigen Lösungen, wenn vor dem Zusatz des Salicylaldehyds schweflige Säure bis

zur Sättigung eingeleitet wird. Gelbliches, bei 118—121° schmelzendes Krystallpulver.

	Berechnet	Gefunden
N	4,71	4,44
S	10,77	10,77

Mit wässriger Lösung von überschüssigem neutralem Anilinsulfit geschüttelt, geht diese Verbindung zum grössten Theile in die vorübergehende über.

Salicylaldehyd und Anilinanhydrosulfit, $\text{SO}_2, 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.

Bildet sich in *ätherischer* Lösung unter den bei dem entsprechenden Benzoylderivat angegebenen Verhältnissen. Gelbliches, bei 99° unter Zersetzung schmelzendes Pulver.

	Berechnet	Gefunden
N	7,53	7,30
S	8,60	8,85

Sämmtliche hier erwähnte Verbindungen zeigen nahezu die gleichen Eigenschaften und dasselbe Verhalten. Es sind weisse oder schwach gelbliche, krystallinische Pulver, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändern, aber nicht unzersetzt geschmolzen werden können. Noch leichter zersetzen sie sich in warmem Wasser oder Alkohol und lassen die von Eibner beschriebenen Verbindungen entstehen. Vielleicht lag es an der Anwendung zu concentrirter Lösungen oder daran, dass Wärmeentwicklung nicht gänzlich vermieden war, dass Eibner sogleich die von ihm beschriebenen Derivate erhielt. Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, können die einzelnen Aldehyde mit Anilinsulfit, je nach Verschiedenheit des Lösungsmittels, dem Gehalt an schwefliger Säure und der Concentration der Lösungen, verschieden zusammengesetzte Verbindungen bilden.

In *ätherischer* Lösung bilden sich die Verbindungen

in *neutraler wässriger* Lösung die Verbindungen

in *stark saurer* wässriger Lösung bilden Benzaldehyd und Salicylaldehyd noch Verbindungen der Form:

Wie bereits gesagt, verzichte ich auf Betrachtungen über die Constitution dieser Verbindungen, weil es nicht meine Absicht ist, das Forschungsgebiet von Eibner zu berühren.

Die analytischen Daten sollen ausführlicher in der *Gazzetta chimica italiana* mitgetheilt werden.

Florenz, Istituto di Studi superiori.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.

Ueber das Phosphorsuboxyd und die angebliche Löslichkeit des rothen Phosphors in wässrig- alkoholischem Alkali;

von *A. Michaelis* und *K. v. Arend*.

[Dritte Abhandlung.]

(Eingelaufen am 4. November 1902.)

D. L. Chapman und F. A. Lidbury¹⁾ erhielten bei der Analyse des von Pitsch und dem Einen von uns beschriebenen Phosphorsuboxydes etwas zu hohe Zahlen für den Phosphor und schlossen daraus, dass der als Phosphorsuboxyd bezeichnete Körper nur verunreinigter amorpher Phosphor sei, während wir in unserer zweiten²⁾ Abhandlung diese Angaben widerlegten und nachwiesen, dass amorpher Phosphor und Phosphorsuboxyd in ihren Eigenschaften *ganz verschieden von einander sind*.

¹⁾ Chem. Soc. Journ. **75**, 973.

²⁾ Diese Annalen **314**, 259.