Diese Methode ist empfindlich, aber wenig genau, da, wie ich schon bemerkte, ein Theil des Ozons der Absorption entgeht.

Noch muss ich jedoch hinzufügen, dass ich, als ich versuchte, die Menge des Ozons durch Absorbiren mittelst Jodkalium zu bestimmen, durchaus keine Volumverminderung des Gases beobachten konnte, obgleich das Voltameter abgekühlt wurde und der Apparat gestattete, eine Volumverminderung von $\frac{1}{1000}$ mit Sicherheit zu erkennen. Es ist möglich, dass der organische, in dem Wasser der Wanne suspendirte Staub in diesem Falle den grössten Theil des Ozons absorbirt.

XI.

Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf die ammoniakalischen Basen.

Von

A. Cahours und Cloëz.

(*Compt. rend. t. XXXVIII, p. 354.*)

Hofmann hat in seiner Arbeit über das Anilin gezeigt, dass durch die gegenseitige Einwirkung des Anilins und gasförmigen Chlorcyans ein einziges Produkt gebildet wird, nämlich das Hydrochlorat einer Basis, welche das doppelte Aequivalent des Anilins enthält, in dem ein Molekül Wasserstoff durch ein Molekül Cyan vertreten ist. Er hat diese Basis Melanilin genannt.

Die Reaction erklärt sich leicht durch folgende Gleichung:

Ferner fanden Cloëz und Cannizzaro, dass, wenn man zu vollkommen wasserfreiem Aether ein Gemisch von Ammoniak und Chlorcyan (beide gut getrocknet) bringt, zwei verschiedene Produkte erhalten werden, nämlich

Salmiak, welcher sich absetzt, und Cyanamid, welches in dem Aether gelöst bleibt; der Aether kann durch Destillation entfernt werden.

Die Bildung dieser Produkte erklärt sich durch folgende Gleichung:

Es war nun interessant, zu untersuchen, ob das Ammoniak eine Ausnahme von den gepaarten ammoniakalischen Basen erleide, oder ob nur das Anilin hier ein abweichendes Verhalten zeige. Um hierüber zu entscheiden, haben wir die Untersuchungen vorgenommen, deren Resultate wir jetzt in der Kürze mittheilen.

Leitet man reines und gut getrocknetes Chlorcyangas in eine wasserfreie ätherische Lösung von Anilin, und kühlt das Gefäß durch gestossenes Eis ab, so bildet sich bald ein krystallinischer Niederschlag, der sich allmählich vermehrt, und aus vollkommen reinem Hydrochlorat des Anilins besteht. Wird die durch Filtriren von Krystallen befreite ätherische Lösung im Wasserbade der Destillation unterworfen, so entweicht der Aether vollkommen und es bleibt eine zähe, beim Erkalten fest werdende Masse zurück. Dieselbe ist röthlich gefärbt und besitzt das Ansehen des Colophoniums, welchem sie hinsichtlich der Zerreiblichkeit, dem muschligen Bruch und der Durchsichtigkeit gleicht. In der Wärme wird sie unter Bildung verschiedener Produkte vollständig zersetzt; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Setzt man zu der ätherischen oder alkoholischen Lösung Wasser, so bildet sich sogleich eine zähe Masse, die sich allmählich in ein krystallinisches Produkt umwandelt. Dies ist Anilinharnstoff.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 0,420 Grm. Substanz gaben 0,198 Grm. Wasser und 1,092 Grm. Kohlensäure.
- II. 0,461 Grm. Substanz gaben 0,215 Grm. Wasser und 1,234 Grm. Kohlensäure.
- III. 0,516 Grm. Substanz gaben 106 C.-C. Stickstoff (bei 14° C. und 761 Mm. Druck).

Dem entsprechen in Procenten:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	70,91	71,13	—	C ₁₄	84 71,18
Wasserstoff	5,23	5,17	—	H ₆	6 5,08
Stickstoff	—	—	24,15	N ₂	28 23,74
					118 100,00

Das Anilin verhält sich also unter diesen Umständen vollkommen wie Ammoniak. In der That hat man

Bringt man das Hydrochlorat des Anilin und in Alkohol gelöstes Cyananilid nach gleichen Aequivalenten zusammen und erhitzt das Gemisch einige Zeit im Wasserbade, so erhält man ein krystallinisches Produkt, aus welchem Ammoniak keinen flüssigen, wohl aber einen festen Körper ausscheidet, welcher alle Eigenschaften des Melanilin besitzt. Das Melanilin muss also aus einer gepaarten Verbindung von Anilin mit Cyananilid betrachtet werden, welche sich immer bildet, wenn die Temperatur während der Reaction steigt.

Das Toluidin und das Naphtalidam liefern ganz ähnliche Resultate, wie das Anilin.

Aethylanilin giebt, auf gleiche Weise behandelt, das Hydrochlorat des Aethylanilin und eine klare Flüssigkeit, die, ohne Zersetzung flüchtig ist, bei 271° siedet und deren Zusammensetzung ausgedrückt wird durch die Formel:

Diese Verbindung ist demnach als Cyanäthylanilid zu betrachten; sie verhält sich wie eine schwache Basis, ihr Hydrochlorat giebt mit Platinchlorid eine in grossen orangerothen Prismen krystallisirende schöne Verbindung.

Methylanilin und Amylanilin verhalten sich ganz ähnlich.

Die Derivate des Ammoniaks, in denen zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente einer binären Gruppe Aethyl, Methyl, Phenyl vertreten sind, unterscheiden sich also von denjenigen, in welchen nur ein Aequivalent vertreten ist, wesentlich dadurch, dass die Cyanverbindungen derselben ohne Zersetzung flüchtig sind.

Es war von Wichtigkeit, von diesem Gesichtspunkte aus auch die Wurtz'schen und Hofmann'schen Verbindungen zu untersuchen, die dem Ammoniak noch näher stehen als das Anilin.

Wir haben sechs Verbindungen der Prüfung unterworfen, nämlich einerseits das Methyliak, Aethyliak und Amyliak, die Verbindungen gaben, welche denjenigen entsprachen, welche Ammoniak und Anilin lieferten, und andererseits das Diäthyliak, Methyläthyliak und Diamyliak, welche sich wie Aethylanilin verhielten.

Diese Körper sind schwache Basen und können mit concentrirten Säuren Verbindungen eingehen, welche durch einen Ueberschuss von Wasser zersetzt werden.

Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dass das Ammoniak und die Basen, die aus demselben entstehen, wenn der Wasserstoff durch verschiedene binäre Gruppen (Methyl, Aethyl, Amyl etc.) vertreten wird, unter Einwirkung von gasförmigem Chloreyan eine Reaction geben, welche durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt wird:

Man hat demnach:

In der Wärme erleiden das Cyanmethyliamid, das Cyanäthylamid und das Cyanamylamid Zersetzungen, die wir in der Kürze an dem Cyanäthylamid verfolgen wollen; bei den homologen Verbindungen ist der Vorgang ganz ähnlich.

Destillirt man Cyanäthylamid vorsichtig im Oelbade so tritt nahe bei 180° eine sehr lebhaft Zersetzung ein; es geht eine ziemliche Menge einer farblosen, sehr klaren

Flüssigkeit von eigenthümlichem Cyangeruch über, während in der Retorte eine klebrige, bernsteinfarbige Substanz zurückbleibt, welche beim Erkalten vollkommen fest wird und bei 300° ohne Zersetzung destillirt werden kann.

Das flüchtige Produkt und die feste Substanz scheinen sich in fast gleichen Verhältnissen zu bilden.

Die letztere ist eine schwache Base und giebt mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung; dieselbe bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches sich in Wasser kaum, in Alkohol aber, besonders beim Erwärmen, leicht löst, und sich beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung in gelben, in's Orange geneigten Nadeln ausscheidet.

Zufolge der Analyse des Hydrochlorats und des Platinsalzes gestaltet sich die Formel der festen Substanz:

Das flüssige Produkt siedet regelmässig bei 190° ohne sich zu zersetzen; es scheint aber nicht fähig zu sein, mit Säuren bestimmte Verbindungen einzugehen, sondern zersetzt sich unter Einfluss sowohl der Säuren als auch der alkalischen Basen in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylak.

Die Analyse der Flüssigkeit und die Bestimmung der Dampfdichte führte zu der Formel:

Die Zersetzung dieser Substanz mittels Kalihydrat wird ausgedrückt durch die Gleichung:

Die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}(\text{C}_2\text{N})$ würde das Cyandiäthylamid sein.

In der That haben wir, indem wir einen Strom von gasförmigem Chlorcyan in eine Lösung von Diäthylak in wasserfreien Aether bis zur Sättigung leiteten, eine Verbindung erhalten, die in ihren Eigenschaften mit der vorhergehenden übereinstimmte.

Das Methyläthylak verhielt sich dem Diäthylak analog und gab ein Produkt, das sich bei 175 bis 176° ohne Zersetzung verflüchtigte.

Die Zersetzung des Cyanäthylamid in die erwähnten zwei Produkte erklärt sich durch folgende Gleichung:

Die Versuche, die wir mit Thialdin, Furfurin und anderen sauerstoffhaltigen Basen ausgeführt haben, zeigten uns, dass sich das Chlorcyan gegen dieselben eben so wie gegen die ammoniakalischen Basen verhält.

Zum Schluss geben wir noch eine sehr einfache Methode zur Darstellung des Chlorcyans an. Man bringt in eine Flasche, die etwa 6 Liter fasst, 100 Grm. Cyanquecksilber mit 4 Liter Wasser, die man bei 0° mit Chlor sättigt. Es bildet sich eine ziemlich bedeutende Menge von Chlorhydrat, welches binnen 24 Stunden vollständig auf das Cyanür reagirt und es in Quecksilberchlorür und Chlorcyan verwandelt, welches letztere gelöst bleibt. Bringt man die mit Chlorcyan gesättigte Flüssigkeit in einen Ballon, und erhitzt denselben mit zwei oder drei Kohlen, so entweicht das Gas, dem in der Regel noch eine kleine Menge Chlor beigemischt ist; von demselben wird es befreit, indem man es über Kupferdrehsphäre streichen lässt, welche das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen absorbiren, ohne das Chlorcyangas zu verändern; das letztere leitet man sogleich über Chlorcalcium, um es vollständig zu trocknen.

XII.

Ueber die Amide.

Von

Gerhardt und L. Chiozza.

(*Compt. rend. XXXVIII, p. 457.*)

In einer früheren Mittheilung*) haben wir gezeigt, dass die Amide der einbasischen Säuren durch doppelte

---

*) Dies. Journ. LX, 144.

Journ. f. prakt. Chemie. LXII. 1.