Die ammoniakalische Lösung lieferte beim Verdunsten kleine warzige Krystalle.

0,3018 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, lieferten 0,273 Grm. Kohlensäure und 0,1285 Grm. Wasser.

Oxalursaures Ammoniak		
$C_6H_9(NH_4)N_2O_8$		
		gefunden
C	24,1	24,6
H	4,7	4,7.

Die wässrige Lösung des Oxalantins löst kohlensauen Baryt unter Brausen und die concentrirte Flüssigkeit setzt warzige Krystalle ab.

0,429 Grm., bei 150° getrocknet, lieferten 0,251 Grm. schwefelsauren Baryt.

Oxalursaurer Baryt		
$C_6H_3BaN_2O_8$		
		gefunden
Ba	34,1	34,3.

Die Umwandlung des Oxalantins in Oxalursäure würde durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und von Wasser geschehen :

Sehr bemerkenswerth wäre diese leichte Oxydirbarkeit des Oxalantins bei Gegenwart von Basen, da es mit Bleisuperoxyd oder Salpetersäure erhitzt sich nicht verändert.

30. Ueber eine aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak entstehende Verbindung;

von *Th. Müller* und *H. Limpricht*.

Bekanntlich ist es zur Darstellung des Hydrobenzamids durchaus nothwendig, *blausäurefreies* Bittermandelöl mit Am-

moniak in Berührung zu bringen. Es reicht nicht hin, wie wir gefunden haben, das käufliche Bittermandelöl nur auf die Weise zu reinigen, daß man es mit saurem schweflig-saurem Natron mischt, die ausgeschiedenen Krystalle zwischen Papier tüchtig abpresst und dann durch Destillation mit einer Sodalösung zerlegt. Das so gereinigte Bittermandelöl enthält hinlänglich Blausäure, um beim Vermischen mit Ammoniak wenig Hydrobenzamid und vorzugsweise ein gelbes Harz zu liefern; es muß noch der Destillation unterworfen und zur Bereitung des Hydrobenzamids der bis 184° übergehende Theil desselben verwandt werden. Sicher erhält man auch vollkommen blausäurefreies Bittermandelöl, wenn die mit saurem schwefligsaurem Natron gewonnene Verbindung vor der Zersetzung mit Sodalösung noch einmal umkrystallisirt wird; wir zogen aber zur Reindarstellung die Destillation mit eingesenktem Thermometer vor.

Unterbricht man bei 184° die Destillation und läßt den Rückstand in der Retorte mit Ammoniak übergossen stehen, so wird er immer dickflüssiger und bildet nach 8 Tagen ein zähes, mit vielen kleinen Krystallen durchwachsenes Harz, und ist gewöhnlich nach etwa 4 Wochen zu einem harten gelben Klumpen geworden. — Dasselbe Product ist schon von Laurent beobachtet und von ihm in mehrere Verbindungen — Benzoylazotid, Benzhydramid, Azobenzoyl, u. s. w. — zerlegt, für welche er allerdings nach seinen Analysen Formeln aufgestellt hat. Die Untersuchungen sind aber zu unvollständig, um den Formeln schon vielen Werth beilegen zu können, und noch weniger kann man daraus auf die Constitution der Verbindungen Schlüsse ziehen. Die große Schwierigkeit der Untersuchung haben wir in vollem Maße erkannt und konnten auch nur einige wenige That-sachen feststellen, die aber schon jetzt veröffentlicht

werden, weil wir vorläufig die Untersuchung nicht fortsetzen können *).

Das erwähnte gelbe Harz zerlegt man durch Digestion mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur. Es bleiben Hydrobenzamid und einige andere Stoffe ungelöst, während sich aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Weingeist kleine, mit bloßem Auge kaum erkennbare Krystalle in großer Menge absetzen. Diese Krystalle sind es, die wir weiter untersuchten. Sie wurden mehreremal aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, konnten aber doch nicht so rein erhalten werden, daß die mit ihnen angestellten Analysen übereinstimmende Resultate lieferten. Die analysirten Substanzen scheinen in Zusammensetzung und Verhalten gegen Lösungsmittel sehr nahe stehende Verbindungen zu sein, deren Trennung durch Umkrystallisiren sehr schwer zu erreichen ist. Die von uns angenommene Formel steht daher keineswegs schon fest :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	82,7	82,9	83,3	84,0	84,0	84,4	84,8	85,1
H	5,4	5,7	5,7	5,6	5,6	6,0	5,7	6,1
N	10,5	—	9,8	—	9,7	9,4	—	—

Erwärmt man die weingeistige Lösung der Substanz mit Salzsäure, so entwickelt sich Blausäure; neutrale Silberlösung bringt in der weingeistigen Lösung auch beim Kochen keinen Niederschlag hervor, auf Zusatz von etwas Salpetersäure fällt aber sogleich Cyansilber. Das ausgeschiedene Cyansilber wurde quantitativ bestimmt, und zwar dienten dazu Krystallisationen, deren Zusammensetzung unter 6 und 7 mitgetheilt ist.

*) Es werden jetzt mehrere Arbeiten über Hydrobenzamid und verwandte Stoffe ausgeführt, die in Bruchstücken veröffentlicht werden müssen, da der Gegenstand zu viele Schwierigkeiten bietet, um in kurzer Zeit erledigt werden zu können. L.

0,6745 Grm. lieferten 0,195 Grm. Cyansilber.

0,446 " " 0,100 " Silber.

0,633 " " 0,140 " "

Es sind also 5,6-5,4-5,4 pC. Cyan in der Substanz gefunden, woraus sich das Atomgewicht der Verbindung, wenn 1 Atom C_2N darin angenommen wird, zu 481 berechnet. Ferner folgt aus dieser Bestimmung, daß $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs in Form von Cyan austritt. Fast dasselbe Atomgewicht wurde aus der Gewichtszunahme im Salzsäuregas abgeleitet: 0,376 Grm. Substanz (Analyse 7) in einem Kugelrohr mehrere Tage mit trockener Salzsäure behandelt und darauf mit trockener Kohlensäure von überschüssiger Salzsäure befreit, hatten 0,086 Grm. = 18,6 pC. Salzsäure aufgenommen. Nimmt man an, daß 3 At. HCl gebunden wurden, so berechnet sich das Atomgewicht der fraglichen Verbindung zu 477. Es muß noch bemerkt werden, daß durch das trockene Salzsäuregas keine Blausäure in Freiheit gesetzt wurde. Die Formel, welche mit beiden Atomgewichtsbestimmungen am besten im Einklang steht, aber ziemlich bedeutend von der gefundenen procentischen Zusammensetzung abweicht, ist $C_{68}H_{25}N_3$:

C	408	85,9
H	25	5,2
N	42	8,9
	<hr/> 475	<hr/> 100,0.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind: Weißse mikroskopische Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und kochendem Weingeist, schwer löslich in kaltem Weingeist; in weingeistiger Lösung werden sie von Säuren unter Blausäureentwicklung zersetzt, Silberlösung bringt erst nach Zusatz von Salpetersäure einen Niederschlag von Cyansilber hervor; trockene Salzsäure wird absorbiert, ohne daß Blausäure frei wird. Sie schmelzen bei etwa 70^0 und geben in höherer Temperatur ein aus

mehreren Stoffen bestehendes Destillat, während Kohle zurückbleibt.

Von den zahlreichen Zersetzungsproducten, welche wir untersucht haben, beschreiben wir hier nur wenige, deren Zusammensetzung sicher festgestellt ist.

Zersetzung der Krystalle in weingeistiger Lösung mit Salzsäure. Dafs hierbei Blausäure entweicht, ist schon angeführt. Es scheiden sich in der Lösung weifse nadelförmige Krystalle ab, die durch Waschen mit absolutem Weingeist, worin sie fast unlöslich sind, rein erhalten werden; ihre Zusammensetzung ist $C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl. Beim Vermischen der abfiltrirten weingeistigen Lösung mit Wasser und Ammoniak oder Kali fällt ein krystallinischer Niederschlag, den wir für Amarin halten, und ein ölförmiger Körper in grosser Menge, über dessen Zusammensetzung wir nichts Bestimmtes angeben können.

1. Die *salzsaure Verbindung* $C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl. Sie besteht aus feinen weifsen Nadeln, ist unlöslich in starkem Weingeist und Aether, leicht löslich in heifsem, weniger in kaltem Wasser. Die Analysen, mit Producten verschiedener Bereitung angestellt, gaben folgende Resultate:

1) 0,2755 Grm. lieferten 0,5945 Grm. Kohlensäure und 0,154 Grm. Wasser.

0,4280 Grm. lieferten 0,04022 Grm. Stickstoff.

0,2970 „ „ 0,295 Grm. Chlorsilber.

2) 0,251 „ „ 0,5445 Grm. Kohlensäure und 0,1325 Grm. Wasser.

0,4085 Grm. lieferten 0,04133 Grm. Stickstoff.

3) 0,1635 „ „ 0,352 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser.

0,1245 Grm. lieferten 0,01333 Grm. Stickstoff.

0,5815 „ „ 0,5635 „ Chlorsilber.

4) 0,7135 „ „ 0,693 „ „

Nach der Formel $C_{28}H_{16}N_2, 2 HCl$:

	berechnet		gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C	168	58,9	58,8	59,2	58,7	—
H	18	6,3	6,2	5,8	6,4	—
N	28	9,8	9,4	10,1	10,7	—
Cl	71	25,0	24,6	—	24,2	24,2
	285	100,0.				

Die wässrige Lösung dieser salzsauren Verbindung giebt auf Zusatz von Kali einen Niederschlag der *isolirten Basis*, die sich theils in blätterigen Krystallen, theils als gelbliches, allmählig erstarrendes Oel abscheidet. Wird der Niederschlag in heissem Weingeist gelöst und mit Wasser bis zur eintretenden Trübung vermischt, so krystallisiren glänzende Blätter heraus, die bei 122° schmelzen und sich theilweise unzer setzt zu verflüchtigen scheinen.

0,2035 Grm. lieferten 0,5925 Grm. Kohlensäure und 0,1405 Grm. Wasser.

Nach der Formel $C_{28}H_{16}N_2$:

	berechnet		gefunden
C	168	79,3	79,4
H	16	7,5	7,7
N	28	13,2	—
	212	100,0.	

Das *schwefelsaure Salz* dieser Basis schieft in nadel förmigen Krystallen an und verliert nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 110° nicht am Gewicht.

0,225 Grm. lieferten 0,170 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Formel $C_{28}H_{16}N_2, S_2H_2O_8$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Schwefelsäure	31,6	31,9.

Die *Platinverbindung* wird aus der salzsauren Verbindung als schön gelber Niederschlag gefällt, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° kein Krystallwasser verliert.

142 *Müller u. Limpricht, über eine aus blausäurehaltigem*

0,354 Grm. lieferten 0,3475 Grm. Kohlensäure und 0,0962 Grm. Wasser.

0,499 Grm. lieferten 0,1592 Grm. Platin.

0,3815	„	„	0,1135	„	„
$C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl, 2 PtCl ₂ :			gefunden		
C	168	26,9	26,8	—	
H	18	2,9	3,0	—	
N	28	4,5	—	—	
Cl	213	34,2	—	—	
Pt	196	31,4	31,1	31,9	
	623	100,0.			

Um zu entscheiden, zu welcher Gruppe von Basen die Verbindung $C_{28}H_{16}N_2$ gehört, wurde ein Theil derselben mit Jodäthyl 24 Stunden in Berührung gelassen und dann noch einige Minuten auf 100° erwärmt; der nach Abdestilliren des Jodäthyls bleibende Rückstand wurde in Weingeist gelöst, aus welchem sich einige gelbliche Krystalle absetzten, in denen nach dem Trocknen bei 110° 35,1 pC. Jod gefunden wurden. Der größte Theil krystallisirte jedoch nicht und wir unterliefsen daher eine Untersuchung desselben.

2. Oben wurde angegeben, daß Kali aus der weingeistigen Lösung, die von der Verbindung $C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl abfiltrirt ist, eine Substanz fällt, die wir für *Amarin* halten. — Aus heißem Weingeist umkrystallisirt bildet sie weißse, concentrisch vereinigte Prismen, die bei 100° nicht schmelzen.

0,221 Grm. lieferten 0,687 Grm. Kohlensäure und 0,124 Grm. Wasser.

0,224 Grm. lieferten 0,0216 Grm. Stickstoff.

Nach der Formel $C_{42}H_{18}N_2$:

	berechnet		gefunden
C	252	84,5	84,7
H	18	6,0	6,2
N	28	9,5	9,7
	298	100,0.	

Die *salzsaure Verbindung* besteht aus kleinen, in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslichen Krystallen.

0,29 Grm. lieferten 0,126 Grm. Chlorsilber.

Die Formel $C_{42}H_{18}N_2$, HCl verlangt :

	berechnet	gefunden
Chlor	10,6	10,8.

Die weingeistige Lösung der salzsauren Verbindung setzt beim Vermischen mit Platinchlorid gelbe, ziemlich schwer lösliche Krystalle ab, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 120° nicht am Gewichte verloren.

0,221 Grm. lieferten 0,042 Grm. Platin.

Die Formel $C_{42}H_{18}N_2$, HCl, $PtCl_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Platin	19,4	19,0.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen spricht zu Gunsten der Ansicht, daß sie Amarinverbindungen sind; abweichend ist nur der Schmelzpunkt, der für das Amarin nach Fownes bei 100° liegen soll, während unsere Verbindung bei 100° nicht schmolz.

Ist das Amarin Zersetzungsproduct der Verbindung $C_{68}H_{25}N_3$, oder nur eine Verunreinigung derselben? Wir glauben das Letztere, weil es in sehr variirenden Mengen erhalten wird, weil ferner bekannt ist, daß Amarin aus rohem Bittermandelöl und Ammoniak sich bildet, und da es sich gegen Lösungsmittel wie der Körper $C_{68}H_{25}N_3$ verhält, diesem beigemengt sein mußte.

Außerdem ist die procentische Zusammensetzung beider Verbindungen — $C_{42}H_{18}N_2$ und $C_{68}H_{25}N_3$ — so wenig verschieden, daß Gemenge derselben in wechselnden Verhältnissen bei der Analyse sehr ähnliche Resultate liefern müssen.

3. Das in größter Menge auftretende Product, wenn man die Verbindung $C_{68}H_{25}N_3$ mit Weingeist und Salzsäure

kocht und dann mit wässerigem Kali vermischt, ist ein Oel, das beim Trocknen über Schwefelsäure braun und allmählig hart wird und sich bei der Destillation zersetzt. Wir haben keine Versuche mit demselben angestellt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz, die aber keineswegs als eine chemisch reine Verbindung angesehen werden konnte, lieferte 78,0 pC. C, 5,9 pC. H und 4,2 pC. N.

31. Verhalten des Hydrobenzamids gegen Chlor;

von Dr. Th. Müller.

Trockenes Chlor wird von Hydrobenzamid unter starker Wärmeentwicklung absorbiert; das Hydrobenzamid schmilzt und verwandelt sich in eine gelbe, zähe Flüssigkeit, die leicht etwas Hydrobenzamid umhüllt und gegen die Einwirkung des Chlors schützt. Um die Menge des aufgenommenen Chlorgases zu bestimmen, wurde über 1,723 Grm. vollkommen trockenes Hydrobenzamid in einer Kugelhöhre, die außen mit Eis gekühlt war, mehrere Stunden Chlorgas geleitet und das nicht gebundene Chlor zuletzt mit einem Strom trockener Kohlensäure entfernt; es waren aufgenommen 0,4175 Grm., entsprechend 19,5 pC. Chlor. Die Formel $C_{42}H_{18}N_2Cl_2$ verlangt 19,2 pC. Chlor.

Ich untersuchte das Verhalten dieser Verbindung 1) gegen Wasser; 2) in höherer Temperatur; 3) gegen wasserfreien Aether.

1. *Einwirkung des Wassers auf $C_{42}H_{18}N_2Cl_2$.* — Wasser zerlegt die Verbindung sogleich, unter Abscheidung eines Oels, dessen Siedepunkt zwischen 180 und 190° liegt; in dem Wasser lässt sich freie Salzsäure nachweisen und beim Verdunsten bleibt ein Rückstand von Salmiak. Das zwischen