Von der aus dem Bleisalz dargestellten festen Benzophenondisulfosäure wurde zunächst das Barytsalz dargestellt und analysirt, dann die Gesamtmenge in das Natronsalz übergeführt und dieses mit fünffach-Chlorphosphor behandelt.

Das entstandene Produkt wurde in Eiswasser gegossen. Am Boden des Gefässes sammelte sich eine Anfangs flüssige, bald fest werdende Masse an, die mit Schwefelkohlenstoff abgewaschen wurde. Es blieb ein festes Chlorid zurück, das aus Chloroform in kleinen, weissen Krystallen erhalten werden konnte, die bei 134° schmolzen.

Die noch nicht genügend übereinstimmenden Analysen zeigen, dass man es mit dem Dichlorid

zu thun hat.

Ich habe versucht durch Einwirkung von fünffach-Chlorphosphor auf dies Chlorid auch den Ketonsauerstoff durch Cl_2 zu ersetzen, und durch Reduction des Dichlorids das Benzophenonsulfohydrat darzustellen.

Beide Reactionen scheinen das gewünschte Resultat zu geben. Das neue Chlorid ist fest und wie es scheint amorph. Das Mercaptan kann mit Wasserdämpfen destillirt werden. Sobald es mir möglich sein wird, werde ich ausführlicher über diesen Gegenstand berichten.

307. F. Urech: Ueber Cyanderivate des Acetaldehyds und Aldehyd-Ammoniake.

(Eingegangen am 8. August.)

Die bei dem Aceton beobachtete eigenthümliche Anlagerung von nasc. HCN allein und zusammen mit HOCN (diese Berichte IV, S. 526 und V, S. 520, ausführlich Ann. d. Chemie 164, S. 255) wurde auch bei Acet-Aldehyd versucht.

Beim Versetzen gleicher Molekülzahlen Aceton, CNK und CNOK mit Säuren entsteht der Acetonylharnstoff:

Zur Darstellung des entsprechenden Aldehydderivats (Lactylharnstoff) wurde statt des in alkalischer Flüssigkeit leicht verharzenden Aldehyds dessen Ammoniakverbindung angewandt. Aus der sauren Reactionsmasse schied sich beim Eindampfen hauptsächlich KCl aus; Alkohol mit etwas Aether versetzt nahm einen braunen Syrup auf, in welchem erst nach längerem Stehen kleine Warzen sich bildeten;

nach den üblichen Reinigungsmethoden konnten dieselben rein in durchsichtigen Krystallen oder drusenartigen weissen Krusten aus wässeriger Lösung erhalten werden. Beide Formen enthalten Krystallwasser, das sie an der Luft schon sehr schnell verlieren. Es betrug dasselbe 13.61 pCt. Die analytischen Resultate für die entwässerte Substanz führen zu der Formel $C_4 H_6 N_2 O_2$.

Berechnet	$C_4 = 42.10$	$H_6 = 5.26$	$O_2 = 24.56$
Gefunden	42.03	5.51	24.19,

Der Krystallwassergehalt entspricht dann $C_4 H_6 N_2 O_2 + H_2 O$

Berechnet	$H_2 O = 13.65$	Gefunden	13.61.
-----------	-----------------	----------	--------

Die Formel ist die des Lactylharnstoffs, den ich schon früher aus CNOH und Alanin dargestellt habe (Ann. Chem. 165, 99). Bei der auf letztere Weise dargestellten Verbindung wurde indessen kein Krystallwasser beobachtet, auch stimmt ihr zu 125^0 angegebener Schmelzpunkt mit dem der obigen (145^0) nicht überein. Die erforderlichen genauen Controllversuche werden, sobald der eine der Körper wieder neu dargestellt ist, vorgenommen werden. Uebereinstimmend bei beiden ist der Spaltungsvorgang mit HCl, es entsteht CO_2 , NH_4Cl und Alaninchlorwasserstoff; der Stickstoff, aus dem erhaltenen Platinsalmiak berechnet, betrug 12.97, was der Hälfte des Gesamtstickstoffs 12.28 sehr nahe kommt. In Formeln ausgedrückt ist demnach der Entstehungs- und Spaltungsvorgang dieser Verbindung folgender:

Bei dem Versuche mittelst Aldehydammoniak und nasc. CNH ein dem Diacetoncyanhydrin (diese Berichte III, S. 526 und Ann. d. Chemie 164, S. 255) entsprechendes Aldehydderivat

darzustellen, wurde bis jetzt der Hauptmenge nach eine Verbindung von ganz anderer Zusammensetzung gefunden. Aus wiederholten Darstellungen ergab sich als einfachste Bereitungsmethode folgende: Fein gepulvertes reines CNK und Aldehydammoniak werden im Verhältniss von einem Molecül zu einem Molecül mit etwas Wasser angerührt und die homogene breiige Masse mit conc. HCl (3 Molecül) in feinem Strahl mittelst eines Gebläses und einer Spritzflasche mit zur Capillare ausgezogenem Röhrchen unter fortwährendem Umschwingen des Gefässes injicirt; um starke Erhitzung zu vermeiden manipulirt man in kaltem Wasser. Das Reactionsgemisch färbt sich auf diese Weise nur wenig gelb, während selbst bei langsamem Zutropfen der Säure das Entstehen brauner schmieriger Substanzen nicht zu vermeiden ist, die die Reinigung des neuen Körpers umständlicher machen. Die vom ausgeschiedenen KCl abgeessene gelbe klare Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit zu einer hellen Krystallmasse; mittelst Aether trennt man sie von anorganischen Beimengungen und erhält nach vorsichtigem Abwaschen auf dem Saugfilter mit kaltem Wasser, in welchem sie weniger löslich als in Aether ist, und Pressen zwischen Filtrirpapier reine weisse Nadeln. Die Verbindung ist ohne Reaction auf Lakmus, von bitterlichem Geschmack und schmilzt bei $67-68^{\circ}$, anhaltend wenig höher erhitzt tritt Erstarrung nicht mehr ein, sondern Geruch nach HCN und Braunwerden der Flüssigkeit. Aus den analytischen Resultaten berechnet sich die Formel $C_6 H_9 N_3$

Berechnet.	Gefunden.			
$C_6 = 58.53$	$C = 58.02$	28.25	59.09	58.55
$H_9 = 7.31$	$H = 7.99$	7.76	7.10	7.10
$N_3 = 34.14$	$N = 33.29$	34.56	—	—

Wird die wässrige Lösung des neuen Körpers mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich schnell ein weisser Niederschlag aus vom Aussehen des Cyansilbers, bei weiterem Erhitzen der Flüssigkeit vermehrt sich derselbe. Unter dem Mikroskop, aber auch oft schon dem unbewaffneten Auge, zeigt er sich in Form nadelförmiger verfilzter Kryställchen, dennoch besteht er nach qualitativer (Berlinerblaureaction) und quantitativer Untersuchung aus Cyansilber:

Gefunden.	$C = 9.20$	$N = 10.86$	$Ag = 80.55$	80.51	80.69
Berechnet.	$C_1 = 8.95$	$N_1 = 10.44$	$Ag_1 = 80.59$		

Immer gleichzeitig mit der Abscheidung von AgCN tritt deutlich der Geruch nach Aldehyd auf; wird das Filtrat, das noch überschüssiges $AgNO_3$ enthält, ammonikalisch gemacht, so bilden sich auch die Silberspiegel. Die Menge des ausgeschiedenen $CN Ag$ betrug im Mittel von 4 Bestimmungen 200 pCt. der ursprünglichen Substanz, und im Filtrat davon befanden sich 11 pCt. N als Ammoniaksalz. Auf die Formel bezogen entsprechen diese Zahlen dem Austritt von 2 CN als

2 AgCN = 217.8 pCt. und einem N = 11.38 pCt. als NH₃. Wird die neue Verbindung mit Säuren behandelt so spaltet sich CNH und Aldehyd ab, bei stärkerer Einwirkung im zugeschmolzenen Glasrohr erhält man neben deren Zersetzungsprodukten Alanin und Ammoniumsalz. Versuche, letztere beiden quantitativ zu bestimmen, ergaben eine Salmiakmenge von 20.8 pCt. die sehr nahe zwei Stickstoffatomen = 22.76 pCt. der Verbindung entsprechen. Alanin wurde etwas weniger, als auf das dritte N-Atom kommt, gefunden, statt 72 pCt. Alanin nur 65 pCt. was von der Entstehung geringer Mengen von Nebenprodukten herrühren mag.

Diese Ergebnisse der Spaltungsversuche zusammengehalten mit den zur Darstellung der Verbindung C₆ H₉ N₃ angewandten Ausgangsprodukten (Aldehydammoniak und HCN nasc.) machen die Synthese derselben durch folgende Gleichung anschaulich:

dann die Einwirkung von AgNO₃

und die Spaltung durch HCl:

wobei HCN mit HCl noch ein Salmiakmolekül liefert.

Bezüglich der Aufstellung einer Constitutionsformel dürfen, weil beide CN austreten, mit Säuren und Alkalien sich aber ein Molecül Alanin bildet und nur ein CN als CNH sich abspalten lässt, nicht beide CN an die zwei Aldehydreste (Aethyliden) wie in den Nitrilen angelagert gedacht werden, sondern nur eines; aber auch letzteres steht schon im Widerspruch mit dem Verhalten der Nitrile überhaupt gegenüber AgNO₃, da dieses Reagens aus denselben kein CN als AgCN herausnimmt (auch nicht beim Diacetoncyanhydrin). Es liesse sich demnach vermuthen, dass die Bindung von 2CN in C₆ H₉ N₃ anfänglich eine andere sei und erst gleichzeitig mit der carboxylisirenden Einwirkung von Säuren oder Alkalien die in den Nitrilen statthabende Verkettung für das eine CN vor sich gehe, was möglicher Weise je nach Umständen nicht immer gerade in theoretischer Menge geschieht (deshalb die nur angenäherten

Zahlen beim quantitativen Spaltungsversuch) — das andere CN aber entweder am zweiten Aldehydrest als Pseudocyan oder vielleicht an dem beide Aldehydreste verkettenden NH angelagert sei; für letztere Annahme stimmt die ungemein leichte Zersetzung in Aldehyd und CNH.

Aehnlicher Natur wie diese Verbindung scheinen die bei Einwirkung von fertigem CNH auf Aldehydammoniak gefundenen Verbindungen von A. & H. Strecker, das Hydrocyanalidin $C_9 H_{12} N_4$ und die noch unbenannte Base $C_9 H_{15} N_5$ zu sein; da sich wenigstens aus der ersteren nach Angaben (Annal. d. Chem. 91, S. 349) durch $AgNO_3$ ebenfalls $AgCN$ und Aldehyd absplattet. Verbindung mit HCl findet nur bei $C_9 H_{15} N_5$ (Annal. d. Chem. 130. 217.) statt.

Ueber die Einwirkung von HCl auf CNK, CNSK und Aceton, die nach der für die obige Verbindung beschriebenen Darstellungsweise vorgenommen wurde, sei vorläufig kurz erwähnt, dass bei Anwendung von CNSK statt der Sauerstoffverbindung nicht ein dem Acetonharnstoff entsprechendes einfaches Additionsprodukt Acetonylschwefelharnstoff erhalten wurde, sondern eine Verbindung von der Formel $C_5 H_7 O_2 NS$; $C_3 H_6 O + KCN + KSCN + H_2 O + 3 HCl = 2 KCl + NH_4 Cl + C_5 H_7 O_2 NS$. Mit Säuren (HCl) erhitzt spaltet sich CO_2 , SH_2 , Acetonsäure und aller N als $NH_4 Cl$ ab. Mit $AgNO_3$ in sehr verdünnter Lösung versetzt entsteht wie bei Acetonharnstoff ein schwer lösliches Silbersubstitutionsprodukt

Conc. Lösungen schwerer Metallsalze scheinen auf den Schwefel einzuwirken.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 152° , er sublimirt leicht in langen Nadeln, ist sehr löslich in Aether, schwerer in kaltem Wasser.

308. Rud. Biedermann: Ueber Nitronaphtol.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXX; vorgetragen in der Sitzung v. Verf.)

(Eingegangen am 10. Augst.)

Im vorigen Hefte der Berichte¹⁾ haben die HHrn. Liebermann und Dittler in sehr geistreicher Weise den Beweis für die benachbarte α -Stellung der Nitro- und Amidogruppe im Nitronaphtylamin geführt. Sie haben das Nitronaphtylamin aus dem Nitroacetnaphtalid durch Kochen mit alcoholischer Kalilauge dargestellt. Als ich in Gemeinschaft mit Hrn. Andreoni²⁾ denselben Versuch anstellte, hatten

¹⁾ Diese Ber. VI, 945.

²⁾ Diese Ber. VI, 342.