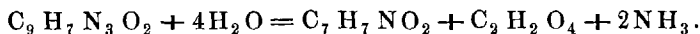


Ob sich dieselbe synthetisch aus Oxamid und Amidobenzoesäure darstellen läßt, werde ich später versuchen.

Ich habe oben angegeben, daß neben dieser neuen Base auch etwas Amidobenzoesäure entsteht. Dieses beweist, daß ein Theil des Additionsproductes nach folgender Gleichung zerfällt:



Ich will hier noch bemerken, daß diese neue Base auch durch Einwirkung von Salzsäure auf das Additionsproduct erhalten werden kann, wovon ich mich nachträglich überzeugt habe.

65. A. W. Hofmann: Ueber die Nitrile der Aminsäuren.

An die interessanten Beobachtungen des Hrn. P. Griefs anknüpfend, sei es mir erlaubt, der Gesellschaft eine kurze Mittheilung zu machen, welche theilweise ältere, theilweise neuere Untersuchungen betrifft.

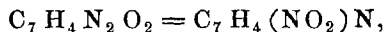
Schon vor Jahren ist mir ein basischer Körper



flüchtig durch die Hände gegangen, von dem ich glaube, daß er, obwohl auf ganz andere Weise gebildet, gleichwohl mit der von Hrn. Griefs beobachteten Base identisch ist.

Da die kurzen Angaben, welche ich über die fragliche Verbindung gemacht habe, in Deutschland kaum bekannt geworden sind, so mögen dieselben, aus den *Proceedings of the Royal Society*, vol X. pag. 599 übersetzt, hier eine Stelle finden.

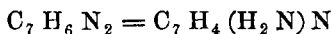
„Benzonitril liefert, wie bekannt, bei der Behandlung mit einer Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ein starres Nitrosubstitut



welches aus Alkohol in schönen weißen Nadeln krystallisirt.

Von einer wässrigen Lösung von Schwefelammonium wird diese Nitroverbindung rasch angegriffen, es scheidet sich Schwefel aus, und beim Abdampfen der Flüssigkeit bleibt ein gelbrothes Oel zurück, welches langsam und unvollkommen erstarrt. Diese Substanz besitzt die Eigenschaften einer schwachen Base; sie löst sich mit Leichtigkeit in Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Ammoniak oder die fixen Alkalien wieder niedergeschlagen. Die Reindarstellung der Base und ihrer Verbindungen bietet einige Schwierigkeiten, ein Umstand, der mich verhindert hat, die Base zu analysiren. Ich habe indessen eines ihrer Zersetzungsproducte dargestellt, dessen Untersuchung unzweifelhaft darthut, daß das Nitrobenzonitril unter dem Einflusse von

Reductionsmitteln die wohlbekannte, bei anderen Nitroverbindungen beobachtete Metamorphose erleidet, und daß die Zusammensetzung der öligen Base durch die Formel



dargestellt wird.

In Berührung mit Schwefelammonium wird die ölige Base allmählich in eine krystallinische Verbindung verwandelt, welche leicht löslich in Alkohol und Aether, sich nur mit Schwierigkeit in Wasser löst. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird dieser Körper in glänzenden weißen Nadeln erhalten. Die fragliche Verbindung besitzt die Eigenschaften einer wohl charakterisirten organischen Base; sie löst sich leicht in Säuren und wird durch Ammoniak oder Natron aus diesen Lösungen wieder gefällt. Mit Chlorwasserstoffsäure verbindet sie sich zu einem krystallisirten Salze, welches mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag liefert. Bei der Analyse erwies sich die Base als nach der Formel



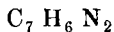
zusammengesetzt, welche über die Bildungsweise derselben keinen Zweifel läßt. Offenbar vollendet sich die Reaction in zwei auf einander folgenden Phasen:

- 1) $C_7 H_4 (NO_2) N + 3 H_2 S = 2 H_2 O + 3 S + C_7 H_6 N_2$
- 2) $C_7 H_6 N_2 + H_2 S = C_7 H_8 N_2 S$.⁴

Soweit die Uebersetzung der Mittheilung in den *Proceedings of the Royal Society*.

Seit jener Zeit bin ich zu verschiedenen Malen auf diesen Körper zurückgekommen.

Die Schwierigkeit, die Base

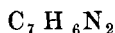


aus dem Nitrobenzonitril durch Behandlung mit Schwefelammonium darzustellen, ist offenbar in der großen Neigung des amidirten Nitrils begründet, nach Art der normalen Nitrile, sich mit Schwefelwasserstoff zu einem Thioamide zu vereinigen. Der Gedanke lag daher nahe, die Reduction durch ein anderes Agens zu bewerkstelligen. Die Wirkung von Eisen und Essigsäure, sowie von Zink und Chlorwasserstoffsäure auf das Nitrobenzonitril schien einen besseren Erfolg zu versprechen. Auf beiden Wegen erhält man in der That die Base rein; es stellt sich aber gleichwohl ein neues Hinderniß in den Weg, welches darin besteht, daß sich die neue Base unter dem Einflusse sehr kräftiger Reductionsmittel in Benzonitril und Ammoniak spaltet. Bei der Reduction durch Eisenfeile und Essigsäure wird oft, wenn die Reaction etwas stürmisch wird, nichts anderes als Ammoniak und Benzonitril erhalten. Das beste Verfahren, das amidirte Benzonitril in größerer Menge zu gewinnen, ist dieses: Man löst die Nitroverbindung in Alkohol, versetzt

die Lösung mit starker Chlorwasserstoffsäure und bringt die Flüssigkeit mit granulirtem Zink in Berührung, bis Zusatz von Wasser nur noch eine leichte Trübung bewirkt. Läßt man nunmehr die warm gewordene Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein schön krystallisirter indifferenten Körper ab, von dem ich heute nur bemerken will, daß er der Ausgangspunkt einer besonderen Untersuchung geworden ist. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Base. Um sie zu gewinnen, versetzt man das Filtrat mit einem Ueberschuß von starker Natronlauge, hebt die oben aufschwimmende alkoholische Lösung der Base ab, wäscht mit Wasser und nimmt das ungelöst bleibende Oel in Aether auf. Nach dem Abdampfen des Aethers bleibt ein gelbes Oel, welches bei der Destillation farblos wird und nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sind in Alkohol und Aether außerordentlich löslich; auch in Wasser, obwohl viel weniger leicht, lösen sie sich auf. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich langsam oft lange wohl ausgebildete Prismen aus. Diese Prismen schmelzen bei 52° und destilliren ohne Zersetzung. Der Siedepunkt des Körpers liegt zwischen 288 und 290° .

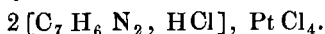
Die Analyse führt genau zu der Formel



welche durch die Untersuchung des außerordentlich löslichen, aber leicht krystallisirenden chlorwasserstoffsäuren Salzes bestätigt wird. Dieses Salz enthält



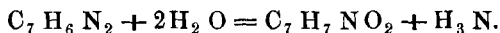
und liefert mit Platinchlorid ein ebenfalls sehr lösliches, in concentrischen Nadeln krystallisirendes Platinsalz



Auch mit den anderen Säuren bildet die Base gut krystallisirte Salze. Namentlich wird das Nitrat in schönen vierseitigen Tafeln erhalten. Das Sulfat ist sehr löslich, krystallisirt aber ebenfalls leicht. Das pikrinsaure Salz ist ein gelber, schwer löslicher krystallinischer Niederschlag.

Die hier beschriebene Base, welche sich ihrer Bildungsweise nach zunächst als amidirtes Benzonitril darstellt, läßt sich auch als das Nitril der Benzaminsäure auffassen. Hierfür spricht in der That die Zerlegung derselben sowohl unter dem Einflusse der Alkalien, als auch der Säuren. Die Base wird von den Alkalien nur langsam angegriffen, allein bei längerem Sieden in alkoholischer Lösung entwickelt sich Ammoniak, und die Lösung enthält nunmehr eine Verbindung, welche alle Eigenschaften der Benzaminsäure besitzt. In gleicher Weise läßt sich die Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes längere Zeit im Sieden erhalten, ohne daß eine Zersetzung erfolgt. Digerirt man aber

die Base mit einem Ueberschuß von starker Chlorwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit bei 100°, so krystallisirt beim Erkalten die in Wasser leicht lösliche, in starker Chlorwasserstoffsäure schwer lösliche chlorwasserstoffsäure Benzaminsäure. Die Mutterlauge dieser Krystalle enthält Salmiak. Die Verbindung fixirt also, wie die normalen Nitrile, 2 Mol. Wasser



Wahrscheinlich bildet sich als Uebergangsstoff das von Chancel bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf das Nitrobenzamid entdeckte, später von Cahours bei der Behandlung von Benzaminsäureäther erhaltene Benzaminamid. Mit der Darstellung des Amidobenzonitrils vervollständigt sich die Reihe der in diesen Theil der Benzoëgruppe gehörigen Verbindungen.

	Säure	Amid	Nitril
Benzoësäure	$C_7 H_6 O_2$	$C_7 H_7 NO$	$C_7 H_5 N$
Nitrobenzoësäure	$C_7 H_5 (NO_2) O_2$	$C_7 H_6 (NO_2) NO$	$C_7 H_4 (NO_2) N$
Amidobenzoësäure	$C_7 H_5 (H_2 N) O_2$	$C_7 H_6 (H_2 N) NO$	$C_7 H_4 (H_2 N) N$

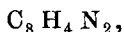
Mit Wasserstoff in *condicione nascendi* wird, wie bereits bemerkt, das amidirte Nitril zurück in Ammoniak und Benzonitril verwandelt



Ein Theil des Benzonitrils geht dabei durch weitere Wasserstoffung in Benzylamin über.

Mit Schwefelammonium in Berührung verwandelt sich das amidirte Benzonitril alsbald, unter Aufnahme von 1 Mol. Schwefelwasserstoff, in das amidirte Thiobenzamid, welches ich schon in der oben angeführten Note genauer beschrieben habe. Hier werde nur noch nachträglich bemerkt, daß sich dieser Körper schon wenige Grade über dem Siedepunkt des Wassers wieder in das amidirte Nitril und Schwefelwasserstoff zerlegt.

Unter den Umbildungen des amidirten Benzonitrils, welche meine Aufmerksamkeit ganz besonders in Anspruch genommen haben, mag nur noch des Verhaltens dieses Körpers unter dem Einfluß des Chloroforms bei Gegenwart von Alkalien gedacht werden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, entsteht das furchtbar riechende Formonitril der Base. Ich habe diesen Körper nicht in hinreichender Menge dargestellt, um ihn analysiren zu können, allein Analogie sowohl der Bildung als auch der Eigenschaften mit denen anderer Formonitrile ertheilt dieser Verbindung die Formel



wonach dieselbe mit dem Formonitril des Phenylendiamins isomer wird. Die verschiedene Construction beider Körper erhellt indessen schon hinreichend aus der ungleichen Spaltung derselben unter dem

Einfluss von Säuren, insofern die eine in Ameisensäure, Benzaminsäure und Ammoniak, die andere in Ameisensäure und Phenylendiamin zerfällt.

Die von dem Benzonitril abgeleitete Base hat dieselbe Zusammensetzung, wie das von Cahours und Cloëz dargestellte Cyananilid. Eine Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen zeigt, dass sie isomer, nicht identisch sind. In dem einen Falle substituirt die Cyangruppe den Wasserstoff im Phenyl, in dem anderen Falle fungirt sie, Ammoniakwasserstoff ersetzend, neben dem Phenyl.

Im Anschluss an die Beschreibung dieser Versuche, bei deren Anstellung ich von den Herren A. Greyger und G. Krämer freundlich unterstützt worden bin, möge noch eine Beobachtung über das Verhalten des Benzonitrils zu den Alkalimetallen Platz finden. Natrium greift, wie dies bereits bekannt ist, das siedende Benzonitril mit Heftigkeit an. Behandelt man das verharzte Product mit Wasser, so löst sich eine reichliche Menge von Cyannatrium auf, und aus dem in Wasser unlöslichen Antheil lässt sich eine schwer lösliche krystallinische Verbindung isoliren, welche sich bei der Analyse als identisch mit dem von Cloëz bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Kaliumcyanat erhaltenen, mit dem Benzonitril isomeren Kyaphenin erwiesen hat. Die aromatischen Nitrile verhalten sich also gegen die Alkalimetalle gerade so, wie die fetten Nitrile. Mit dem Kyaphenin wird gleichzeitig eine zweite Verbindung gebildet, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist.

66. A. W. Hofmann: Ueber Bestimmung von Dampfdichten in der Barometerleere.

In einer der Gesellschaft in ihrer letzten Sitzung vorgelegten Arbeit*): Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther, habe ich einige Dampfdichtebestimmungen mitgetheilt, welche nach einem von der üblichen Methode abweichenden Verfahren ausgeführt worden sind. Heute sei es mir gestattet, einige Angaben über dieses Verfahren zu machen.

Es liegt demselben das bekannte Gay-Lussac'sche Princip zu Grunde. Die Ausführung des Versuches aber ist eine andere.

Eine etwa 1 Meter lange und 15 bis 20 Millimeter weite, oben geschlossene calibrirte Glasröhre ist mit Quecksilber gefüllt in einer Quecksilberwanne umgestülpt. Auf diese Weise ist über der Quecksilberkuppe eine 20 bis 30 Centimeter hohe Barometerleere abgesperrt, welche man nach Bedürfnis durch Verlängerung der Röhre noch mehr oder weniger vergrößern kann. Der obere Theil der Röhre ist mit einer

*) Sitzungsberichte S. 169.