

chemischen Gesellschaft nicht ohne Einfluss auf unsere Untersuchungen gewesen seien. Diese Vermuthung ist unrichtig, denn wir müssen gestehen, daß wir die Berichte der chemischen Gesellschaft zu Paris nicht halten und von den Ansichten des Hrn. Grimaux erst durch das Juniheft dieser Berliner Berichte Kenntniß erhalten haben. Auch wenn wir das Juniheft der Pariser chemischen Gesellschaft für 1867 in Händen gehabt hätten, würden wir von den Betrachtungen des Hrn. Grimaux doch leider keinen Gebrauch haben machen können, da unsre Arbeit damals schon fast vollendet war. Seit 1865 wird im hiesigen Laboratorium über Toluylen gearbeitet, die erste Mittheilung hierüber in den Ann. d. Ch. von Märker datirt vom 17. Mai 1865, eine zweite von demselben vom 19. Mai 1866. Wir begannen unsere Untersuchung 1866 und hatten dieselbe bis auf einige Lücken im Sommer 1867 vollendet; um diese Lücken auszufüllen, mußten wir — wie das in den hiesigen Verhältnissen liegt — das Ende des Sommersemesters abwarten und konnten daher erst am 3. Octbr. 1867 die ganze Untersuchung veröffentlichen.

Wir haben den Grundsatz, die Arbeiten und Ansichten anderer Chemiker, welche auf unsere Untersuchungen Einfluss gehabt haben, zu citiren und würden demselben in diesem Falle sicher nicht untreu geworden sein.

Greifswald, den 16. Juni 1869.

112. Al. G. Bayer: Ueber eine dem Kyanäthin homologe Basis.

Eine Notiz der „Zeitschrift der Chemie“ vorigen Jahres zeigte das Auffinden einer neuen Basis, homolog mit dem von Prof. Frankland und Kolbe im Jahre 1848 entdeckten Kyanäthin*) an, welche analog derselben durch Einwirkung von Natrium auf Acetonitril erhalten wurde. Letzteres, durch Wasserentziehung mittelst wasserfreier Phosphorsäure aus Acetamid gewonnen und durch Destillation über Chlorcalcium und Magnesia gereinigt, zeigte einen constanten Siedepunkt von 77° C., wie auch seine Reinheit durch eine Analyse bestätigt wurde. Zur Darstellung der Base verfuhr ich am besten immer auf diese Art: klein geschnittenes Natrium wurde in eine trockene Retorte gethan und langsam, zuletzt aber im Ueberschuß Acetonitril zufließen gelassen, während dessen im Wasserbad erwärmt und ein aufsteigendes Kühlrohr mit dem Hals der Retorte verbunden wurde. Bei der Anfangs heftigen Reaction entwichen viele Gase, welche vielleicht die nämlichen, als die bei der von Frankland und Kolbe ausgeführten Operation auftretenden und von ihnen analysirten Zer-

*) Annal. d. Chemie & Pharm. LXV, 269.

setzungsgase sind. Nachdem der Ueberschuss von Acetonitril abdestillirt war, war der ganze Inhalt der Retorte in eine feste gelbliche Masse verwandelt, welche gar keine Stücke von Natrium mehr enthielt. Es war nun für mich interessant zu erfahren, welche Ausbeute die Methode liefere, da die theoretischen Ansichten über diese seltsame Gruppe von Körpern keineswegs festgestellt sind, größtentheils nur aus Mangel an Material. Schon das Acetonitril, auf eine so wenig zeitraubende Art dargestellt, und die Anwendung des Natriums versprochen Vortheile für die größere Darstellung. Ich analysirte das in der Retorte enthaltene Gemisch: es gaben 0,3765 Gr. derselben $0,2175 \text{ Na}_2 \text{OSO}_3$ entsprechend $0,1501 \text{ NaCy} = 39,7 \frac{1}{2} \text{ NaCy}$ im Gemisch. Aus der Zersetzungsgleichung $4 \text{ C}_2 \text{ H}_3 \text{ N} + \text{Na} = \text{C}_6 \text{ H}_9 \text{ N}_3 + \text{NaCN} + \text{CH}_3$ berechnete sich ein Gehalt von $38,6 \frac{1}{2} \text{ NaCy}$, welches also nahezu der theoretischen Ausbeute entspricht. Also etwa $73 \frac{1}{2}$ Acetonitril wurden in die Base verwandelt. Der Inhalt der Retorte gab, in warmem Wasser gelöst und etwas verdampft, eine Menge von Krystallen, welche sich da noch etwas braun gefärbt, mit Thierkohle entfärben und durch Krystallisiren aus Wasser reinigen ließen. Es ist dies die Basis, möglicher Weise das erste Glied in einer homologen Reihe, entsprechend den Nitrilen der Fettsäuren, mit dem Unterschied, daß sich die Kohlen- und Wasserstoff-Differenzen auf $\text{C}_3 \text{ H}_6$ beziehen. Ob die Blausäure durch Verdreifachung eine ähnliche Basis liefert, und welche Zersetzungsgase bei ihrer Bereitung auftreten würden, diese Untersuchung behalte ich mir für die nächste Zeit vor. In der aromatischen Reihe selbst hat man schon eine entsprechende Basis aus dem Benzonitril dargestellt, wie dies A. W. Hofmann in seiner Arbeit „über die Nitrile der Aminsäuren“*) erwähnt. Meine Basis, für welche ich vorderhand den Namen Kyanmethin, analog dem schon bekannten Kyanäthin und Kyaphenin vorschlage, gab, bei 100° getrocknet, folgende analytische Resultate.

a) 0,3680 Gr. Subst. gaben	0,7885 CO_2 + 0,2526 $\text{H}_2 \text{O}$
b) 0,31125 „ „ „	93,5 CC Stickstoff bei 749^{mm} u. 20°C .
Berechnung auf 100	
C_6 —	58,50
H_9 —	7,35
N_3 —	34,15
Versuch	
	58,44
	7,62
	33,80.

Eine Dampfdichtebestimmung wurde nicht gemacht, da ja die Homologie mit dem Kyanäthin klar auf der Hand liegt. — Die Krystallformbestimmungen, wie sie Hr. Dr. Costa, Prof. der Mineralogie hier, ausführte, gab folgende Resultate. Krystallisirend im monoklinometrischen System zeigt sie sich als Pyramide mit rhombischer Basis, die Achse zu derselben in der Macrodiagonalebene geneigt.

*) Diese Berichte 1868. No. 15.

Nach der Schreibweise Naumanns wird das Symbol der ganzen Verbindung ausgedrückt durch: $\frac{+P_n}{a} \cdot \frac{P_\infty}{b} \cdot \frac{P_\infty}{c} \cdot \frac{P_\infty}{d} \cdot \infty P.mP.O.$

Wir betrachten das schneidende Prisma als rhombisch, wie das der Grundform entsprechende, indem es denselben Querschnitt mit der Base dieser Form zeigt. Deswegen bezeichnen wir es mit ∞P . Die Winkel, die beim Durchschnitt gebildet werden, haben den Werth von $110^\circ 30'$ und $69^\circ 30'$.

Das Prisma ∞P ist auf jeder seiner spitzen Kanten durch den anliegenden Seiten gleich geneigte Flächen abgestumpft, welche letztere wir als das Klinopinacoid $m.P.O.$ bezeichnen.

Das Prisma $\infty P.mP.O.$ ist auf beiden Enden durch 3 Flächen begrenzt. Zwei derselben sind homolog und vereinigen sich in einer Scheitellkante und begrenzen mit den entsprechenden Homologen der entgegengesetzten Seite die positive Hälfte einer geneigten Pyramide mit unähnlicher Basis oder Klinopyramide, deren Symbol $\frac{+P_n}{2}$ ist. Die dritte Fläche, deren Combinationskante horizontal ist (d. h. Combination von dieser dritten Fläche mit dem Klinopinacoid $m.P.O.$), vervollständigt mit der entgegengesetzten Homologen das Klinodoma $\frac{-P_\infty}{2}$.

Winkelbestimmungen:

a über $a = 122^\circ$. Kleinere Endkante von $\frac{+P_n}{2}$.

a über $b = 113^\circ$. Combinationskante von $\frac{+P_n}{2} \cdot \frac{-P_\infty}{2}$.

a über $c = 138^\circ$ und 115° . Die fünfeckigen Flächen von $\frac{+P_n}{2}$ sind von zwei Seiten des Prismas ∞P geschnitten, seh unter dem halben Winkel vereinigend. Die angezeigten Werthe gelten für die ebenen Winkel der Combinationskanten.

a über $d = 117^\circ (?)$.

b über $c = 166^\circ$. Die Combination von $\frac{-P_\infty}{2}$ und ∞P giebt zwei gleiche Werthe für die Kanten.

b über $d = 133^\circ$. Combinationskante von $\frac{-P_\infty}{2}$ und $m.P.O.$ ist horizontal.

c über $d = 124^\circ 45'$. Combinationskanten von ∞P und $m.P.O.$ sind gleich.

Der Krystall ist ungefärbt, halb durchscheinend, hat kaum Glanz auf den Seiten, welche etwas rauh sind und ist leicht spaltbar wie es scheint in der Richtung der Endkante der Klinopyramide $\frac{\infty P_n}{2}$.

Das Kyanmethin löst sich leicht und reichlich in Wasser, deswegen fällt es aus den Salzlösungen durch Alkali nicht aus; weniger löslich ist es in Alkohol und Aether. Aber aus allen Lösungen krystallisirt es wasserfrei. Diese Basis schmilzt bei 180° — 181° , und sublimirt dann ohne Zersetzung in feinen weissen Nadeln. Ihr Dampf wirkt stechend und zum Husten reizend; auf die Zunge gebracht hat sie einen bitteren Geschmack, dem Chinin vergleichbar. Diese Base zeigt solche Beständigkeit, dafs man sie selbst mit Kalihydrat schmelzen kann, ohne sie zu zersetzen. Erhitzt man sie mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf etwa 180° , so zerlegt sie sich theilweise in Ammoniak und Essigsäure. Ersteres wurde erwiesen durch die Identität des Platinsalzes, in welchem 44,24 % Pt gefunden wurde (verlangt für NH_4PtCl_3 44,30 %), die Essigsäure durch das charakteristische Silbersalz. Ebenso aber schwieriger zersetzt sie sich durch rauchende Jodwasserstoffsäure.

Um zu erfahren wie schnell und in welcher Weise rauchende Jodwasserstoffsäure auf Acetonitril wirkt, erhitzte ich beide in einer zugeschmolzenen Glasröhre; schon nach 5 Stunden auf 120° erhitzt schied sich viel Jodammonium aus und die Lösung enthielt Essigsäure.

Oxydationsmittel wirken schwer auf die Base. Ueber ein Product derselben will ich nächstens mich aussprechen, so wie auch über eine grofse Anzahl von Einwirkungen, welche ich durch verschiedene Reagenzien erzielt habe, und beschränke mich heute nur auf die Beschreibung einiger Salze.

Das chlorwasserstoffsäure Kyanmethin, durch Neutralisation der Basis mit Salzsäure erhalten, bildet schöne weisse büschelförmig gruppirte Nadeln, ist löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, und luftbeständig. Es sublimirt bei 200° — 250° ohne zu schmelzen, während ein kleiner Theil sich zersetzt. Erhitzt man das mit KOH versetzte Salz nach dem Eindampfen zur Trockne, so sublimirt die Basis unzersetzt. Als analytische Belege gab das bei 100° getrocknete Salz folgende Zahlen:

0,2045 Gr. gaben 0,122 H_2O und 0,340 CO_2

0,2535 „ „ 0,2255 AgCl.

	Berechnet	Versuch
C_6	— 45,14	45,45
H_{10}	— 6,27	6,63
Cl	— 22,00	22,01
N_3	— 26,39	—
	<u>100,00</u>	

Dies führt zu der Formel $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{HCl}$.

Versetzt man eine concentrirtere Lösung derselben mit Platinchlorid, so scheidet sich sogleich ein gelbes Krystallpulver aus, welches die Chlorplatinverbindung des chlorwasserstoffsäuren Salzes ist.

Dieselbe ist leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Aetheralkohol; aus der wässrigen Lösung krystallisirt dieselbe in schönen goldgelben langen Nadeln, deren Krystallformbestimmung in der nächsten Mittheilung veröffentlicht werden wird. Dieselben können oft einen ganzen Zoll Länge erreichen. Eine Platinbestimmung gab auf 0,27 Subst. 0,08025 Pt = 29,8%, gemäß der Formel $C_6H_7N_3HCl, PtCl_2$, welche 30,05% verlangt; eine andere auf 0,06895 Subst. 0,0205 Pt = 29,73% Pt.

Das bromwasserstoffsaurer Salz krystallisirt ebenso.

Das jodwasserstoffsaurer Kyanmethin stellt Krystalle dar, leichter löslich in Alkohol und Wasser, als das salzsaure. Erhitzt man sie trocken, so entweicht zuerst JH, dann J, und ölige Producte, bis sie sich gänzlich zersetzt. Die Krystalle ähneln etwas dem Gyps, und Hr. Dr. Costa führte davon eine Bestimmung aus, welche ich hier mittheile. Die Blätter, in denen dieses Salz erscheint, konnte man als stumpfe Prismen mit schiefwinkliger Basis auffassen; diese Form gehört wahrscheinlich dem di- oder triclinometrischen System an, und wäre eine aus 3 Pinacoiden zusammengesetzte Verbindung, welche man $OP, m\bar{P}O, m\bar{P}O$ bezeichnen könnte. Demzufolge sind die

$$\begin{array}{ccc} a & & c \\ & \searrow & / \\ & c & b \end{array}$$

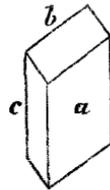
großen Blattseiten OP ; die an den größeren Seiten des schiefwinkligen Parallelogramms anliegenden Flächen, welche OP begrenzen, wären die Seiten von $m\bar{P}O$, und die entsprechenden an den kürzeren, die von $m\bar{P}O$.

Die Ebenen-Winkel sind bestimmt zu:

$$a \text{ über } b = 135^\circ, a \text{ über } b' = 45^\circ$$

$$a \text{ über } c = 99^\circ, a \text{ über } c' = 82^\circ$$

Der Schnitt von b und c konnte nicht bestimmt werden, doch scheint der gebildete Winkel von dem ebenen, der Seite a entsprechenden, wenig abzuweichen. Diese Krystalle vereinigen sich zu regulär gebildeten Zwillingen, indem die Zusammensetzungsebene parallel der Seite $m\bar{P}O$ und die Umdrehungsachse eine darauf senkrechte Linie ist. Diese Zusammensetzung giebt ihnen eine lanzettförmige Gestalt. Spaltbar nach allen drei Dimensionen, parallel den Seiten, am wenigsten nach den von OP , auf welchen auch der sonst brillante Glanz nicht so lebhaft ist, sind sie kaum durchscheinend, von gelblicher oder lichter Fleischfarbe.



Das salpetersaurer Salz, durch Neutralisiren von Kyanmethin mit einer verdünnten Salpetersäure erhalten, stellt nach dem Umkrystallisiren ein neutrales Salz dar, ausgezeichnet krystallisirt, in büschelförmigen, oben schief zugespitzten Nadeln von brillantem Glanz, die schwerer löslich in kaltem Wasser sind. Bei etwa 200° zersetzt es sich ohne vorher zu schmelzen unter Zurücklassung eines kohligten Rückstandes;

dabei macht sich ein starker Geruch nach Acetamid bemerkbar, welches sich verdichtet und die bekannten nadelförmigen Krystalle darstellt. Eine Analyse gab ihm die Formel $C_6H_9N_3, NO_3H$.

Das neutrale schwefelsaure Salz $2C_6H_9N_3, SO_4H_2$ krystallisirt aus der wässrigen Lösung sehr schwer. Durch überschüssige Schwefelsäure erhielt ich ein saures Salz mit zwei Mol. SO_4H_2 beim Verdampfen unter der Luftpumpe, in schönen gelblich gefärbten, sehr zerfließlichen und sauer reagirenden Krystallen; 0,256 Subst. gaben $0,372 Ba OSO_3 = 49,89\% SO_3$.

Die Verbindung $C_6H_9N_3 OH \cdot SO_2 OH + SO_4H_2$ verlangt $50,19\% SO_3$.

Das neutrale oxalsaure Salz krystallisirt in weißen Nadeln mit rhombischer Base; bei 100° getrocknet gab es analysirt folgende Resultate:

0,29215 Subst. gaben CO_2 0,539 und H_2O 0,157

0,2004 „ „ CaO 0,03325 entsprechend $26,67\% C_2O_4H_2$.

	Berechnet:	Versuch:
C_{14}	50,00	50,32
H_{20}	5,95	5,97
$C_2O_4H_2$	26,78	26,67

Die Krystalle geben bei 100° $9,50\%$ Wasser ab, was $2H_2O$ entspricht, die Formel ist also $2C_6H_9N_3, C_2O_4H_2 + 2H_2O$.

Erhitzt man es auf 222° , so schmilzt es unter starker Gas- und Wasserentwicklung; die Temperatur sinkt fortwährend, während ein krystallinisches Sublimat erscheint. Dieses wurde als identisch mit Kyanmethin sowohl durch den Plattingehalt der betreffenden Verbindung, als Krystallisation und Schmelzpunkt erwiesen. Durch Neutralisation mit Essigsäure und Citronensäure erhielt ich die betreffenden Salze, welche aber wegen ihrer Schwerkrystallisirbarkeit nicht rein zu erhalten sind. Bestätigen muß ich aber, daß das essigsäure Salz, so wie das essigsäure Kyanäthin Kolbes, beim Eindampfen Essigsäure verliert und basisch wird.

Die meisten dieser Resultate wurden in dem Laboratorium des Prof. Kolbe in Leipzig gewonnen, welchem ich für die in mannichfacher Hinsicht erteilten Rathschläge herzlichst danke. Ebenso sage ich Hrn. Dr. Costa, Director und Prof. der Mineralogie am Polytechnicum in Lissabon, meinen Dank, welcher einige meiner bestkrystallisirten Verbindungen krystallographisch untersuchte und mit oben genannten Resultaten die Kenntniß dieser neuen Basis bereicherte.

Lissabon, chem. Laboratorium der polytechnischen Schule.