

riechende, in Wasser ziemlich unlösliche, zwischen 156° und 159° siedende Flüssigkeit, deren Analyse zu der Formel $C^5 H^7 Cl O^2$ führte. Natrium wirkt auf diesen Essigäther ein, und ich hoffe so zu der gesuchten Verbindungsgruppe zu gelangen.

Leipzig, October 1875.

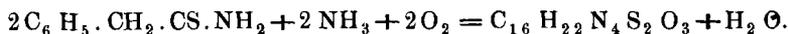
Dr. O. Bach's analytisches Laboratorium.

389. August Bernthsen: Ueber eine dem Acediamin entsprechende Base aus Alphatoluylsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 27. October.)

In einer früheren Notiz ¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylcyanid ausser dem theoretisch erwarteten und auch von Colombe und Spica beobachteten Sulfamid (Thioalphatoluylamid) noch eine andere schwefelhaltige Verbindung entstanden sei. Während ersteres bei 97° schmilzt nach der Formel $C_8 H_9 N S$ zusammengesetzt ist, sich beim Erhitzen auf 120° in Benzylcyanid und Schwefelwasserstoff zersetzt und aus den Lösungen von Metallsalzen ($Pb [C_2 H_3 O_2]_2$, $Hg Cl_2$) die Schwefelmetalle ausfällt, schmolz die andere Verbindung, schon vorher gebräunt, unter Zersetzung bei $197-198^{\circ}$ und gab mit Bleiacetat und mit Quecksilberchlorid weisse, krystallinische Niederschläge. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass sich ein mit dem Thioalphatoluylamid isomerer Körper gebildet habe. Diese Vermuthung bewies sich jedoch als irrig; die Substanz besitzt zahlreichen Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_{16} H_{22} N_4 S_2 O_3$ und entsteht, wie besondere Versuche festgestellt haben, nicht durch Einwirkung von NH_3 allein auf das Thioalphatoluylamid, sondern unter gleichzeitigem Eintritt von O aus der Luft, nach folgender Gleichung:



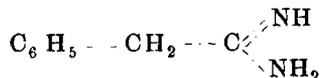
Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen, langen, spröden Nadeln, aus Wasser in dicken, oft hohlen Prismen; in Aether ist sie kaum, in Alkohol und kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser dagegen leicht löslich.

Der weisse Niederschlag, welchen Bleiacetat in der wässrigen Lösung hervorbringt, ist nicht etwa ein Bleisalz der unzersetzten Substanz, sondern ist kohlenstofffrei und erweist sich durch seinen Bleigehalt und seine physikalischen Eigenschaften (er verglimmt beim

¹⁾ Diese Berichte VIII, 691.

Erhitzen wie Zunder) als unterschwefligsaures Blei (Bleigehalt berechnet 64.89 pCt., gefunden 64,84 und 64.98 pCt. Pb.)

Durch H_2SO_4 oder HCl wird die Substanz schon in der Kälte zersetzt; es scheidet sich Schwefel aus und die Flüssigkeit entwickelt einen intensiven Geruch nach schwefeliger Säure. In der salzsauren Lösung entsteht alsdann auf Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz, dessen Analysen die Formel $(C_8H_{10}N_2, HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ergeben. Es ist also das Platinsalz einer neuen Base $C_8H_{10}N_2$ entstanden, welcher die Constitution



zukommen muss.

Die Substanz $C_{16}H_{22}N_4S_2O_3$ ist mithin das unterschwefligsaure Salz derselben: $(C_6H_5 - - CH_2 - - C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{array})_2 H_2S_2O_3$.

Vielleicht bildet sich aus dem Sulfamid mit NH_3 zunächst das schwefelwasserstoffsäure Salz der Base, welches dann analog dem Kaliumsulfhydrat sich an der Luft zu Hyposulfit oxydirt. Den Mechanismus der Reaction werden erst spätere Versuche vollkommen feststellen.

Das essigsäure Salz: $C_8H_{10}O_2 \cdot C_2H_4O_2$ wird erhalten, wenn man das unterschwefligsaure Salz mit Bleiacetat fällt, aus dem Filtrat das Blei entfernt und zur Trockene verdampft. Der Rückstand, durch Behandeln mit Aether von einer kleinen Menge wohl durch Zersetzung entstandenen α -Tolnylamids befreit, liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln, welche in Alkohol und Wasser leicht, in Aether wenig löslich sind und bei 192—193 schmelzen. Sie sind nicht zerfließlich; durch HCl und $PtCl_4$ bildet sich das oben besprochene Platinsalz.

Das salzsaure Salz konnte bisher aus der wässrigen Lösung nur als dicker Syrup erhalten werden, der jedoch bei längerem Stehen unter dem Exsiccator allmählich zu erstarren scheint. Er zieht Wasser aus der Luft an und ist mit diesem und mit Alkohol in jedem Verhältniss mischbar.

Das schwefelsäure Salz, durch Verdampfen der unterschwefligsauren Base mit H_2SO_4 u. s. w. erhalten, ist hygroskopisch, in Wasser sehr löslich und bildet beim Erkalten der concentrirten wässrigen Lösung eine weisse, strahlig krystallinische Masse.

Die freie Base wird aus den Salzen durch Erwärmen mit Kalilauge in Gestalt von Oeltröpfchen abgeschieden, welche beim Erkalten erstarren; zugleich aber tritt ein Geruch nach NH_3 auf, welcher auf eintretende Zersetzung hinweist. Die unter den nöthigen Vorichtsmaassregeln erhaltene Base stellt weisse, in Alkohol und Aether

leicht, auch in warmem Wasser und verdünnten Kali ziemlich lösliche Blättchen dar, welche nicht ohne Zersetzung sublimirt werden können; beim Erkalten der geschmolzenen Base erhält man eine strahlig krystallinische Masse.

Diese neue Base, $C_6 H_5 - - CH_2 - - - C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ scheint zum

Strecker'schen Acediamin ¹⁾ in derselben Beziehung zu stehen wie die Alphetoluylsäure (Phenyllessigsäure) zur Essigsäure; sie dürfte daher vorläufig als Phenylacediamin bezeichnet werden. Ihr salzsaures Salz besteht aus den Elementen von Benzylcyanid und Chorammonium und wird sich aus diesen beiden vielleicht in ähnlicher Weise darstellen lassen wie das Guanidin aus Cyanamid und Salmiak. Es wird ein diesbezüglicher Versuch angestellt werden.

Wendet man Anilin statt Ammoniak an, so scheint die Reaction in ähnlicher Weise zu verlaufen; es scheiden sich beim Stehen der vermischten Lösungen allmählig Krystalle ab, welche der Analogie nach ein Salz des einfach phenylirten Phenylacediamins darstellen würden. Versuche mit anderen Cyaniden und NH_3 , resp. substituirten Ammoniaken sind bereits in Angriff genommen worden.

390. A. Pinner: Ueber einige bei der Darstellung von Crotonchloral erhaltene Nebenprodukte.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Octob. vom Verfasser.)

Vor längerer Zeit stellte mir Hr. Krämer in grösserer Quantität ein Oel zur Disposition, welches einen äusserst stechenden, die Augen aufs heftigste reizenden Geruch besass, einen Geruch, der auffallend an den so charakteristischen des Crotonaldehyds erinnerte. Das Oel war beim Umkrystallisiren des rohen Crotonchloralhydrats und Absaugen der Krystalle als schwere, unter dem wässerigen Filtrate befindliche Flüssigkeit erhalten worden. Denselben stechenden Geruch habe ich bei eigenen Darstellungen von Crotonchloral öfters beobachtet, wenn ich das Rohprodukt im Wasserdampfstrom destillirte. Alsdann zeigten die ersten Portionen des übergegangenem Crotonchloralhydrats diesen Geruch aufs deutlichste.

Das von Hrn. Krämer mir zur Untersuchung übergebene Oel war als Nebenprodukt erhalten worden beim Einleiten von Chlor in stark alkoholhaltigen Aldehyd (sog. Aldehyd von 50 pCt.), und ich habe daher unter anderen auch die Produkte daraus isoliren können,

¹⁾ Strecker, Annal. d. Chem. 103, 321.