

punkt eines so behandelten, aber ganz neuen Thermometers im Laufe der Zeit noch weiter in die Höhe rückt.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass zur Aufhebung der durch geringe Erwärmungen (bis zu 50°) veranlassten Eispunktsdepressionen an Stelle des systematischen langsamen Abkühlens ein einfacheres Hülfsmittel sich als ausreichend erwiesen hat, das Thermometer ist nämlich nur in ein auf dieselbe Temperatur erwärmtes Gefäss mit Quecksilber zu bringen und kann mit diesem dann der gewöhnlichen Abkühlung durch die Luft ausgesetzt werden. Es wäre danach vielleicht empfehlenswerth, derartige Thermometer (genauere medicinische z. B.) von vorneherein stets mit einem kurzen eisernen oder gläsernen Rohrstück festzuverbinden, das mit Quecksilber gefüllt ist, und in das die Thermometerkugel taucht.

Ueber die weiteren Resultate dieser Arbeiten, insbesondere auch über die einiger noch nicht erwähnten Versuchsreihen werde ich seiner Zeit an dieser Stelle Näheres berichten.

Nahezu sämmtliche mitgetheilte Versuche sind von dem Assistenten, Hr. H. Wiebe mit grosser Sorgfalt und Umsicht ausgeführt worden, an den entscheidenden Ablesungen habe ich selbst theilgenommen.

Berlin, den 27. Februar 1877.

122. R. Nietzki: Ueber das Verhalten einiger Anilinderivate beim Durchleiten durch glühende Röhren.

(Eingegangen am 14. März.)

Die interessante Umwandlung welche das Diphenylamin nach Graebe's¹⁾ Untersuchung beim Durchleiten durch glühende Röhren erleidet, veranlasste mich, das Verhalten einiger anderer Anilinabkömmlinge in dieser Richtung zu studiren.

Den ersten Versuch machte ich mit dem Dimethylanilin, welches gegenwärtig in grosser Reinheit durch den Handel zu beziehen ist.

Wurde dasselbe dampfförmig durch ein schwach rothglühendes, mit Glasstücken gefülltes Verbrennungsrohr geleitet, so fand in diesem nur ein sehr geringer Kohlenabsatz statt, und in der Vorlage sammelten sich reichliche Mengen einer angenehm bittermandelähnlich riechenden Flüssigkeit. Gleichzeitig entwich viel, mit leuchtender Flamme brennendes Gas.

Das erhaltene Destillat, dessen Menge ca. 70 pCt. des angewandten Materials betragen mochte, wurde mit verdünnter Säure geschüttelt, wobei viel unverändertes Dimethylanilin in Lösung ging.

¹⁾ Diese Berichte .V, S. 376.

Wurde das nicht basische Oel einer fractionirten Destillation unterworfen so ging unter 100° etwas Benzol über, bei weitem die grössere Menge destillirt zwischen 190 und 200° und schliesslich folgten geringe Mengen hoch siedender Produkte, deren Siedepunkt die Grenzen des Thermometers überstieg.

Nach wenigen Destillationen wurde eine constant zwischen 190 und 195° C. siedende Hauptfraction gewonnen.

Der angenehme bittermandelartige Geruch, sowie der Umstand, dass der Körper beim Kochen mit Kalilauge reichlich Ammoniak entwickelte, deutet auf ein Nitril.

Die Bildung von Benzoesäure, welche durch den Schmelzpunkt (120°) identificirt wurde, liess die Substanz dann auch mit voller Sicherheit als Benzonitril erkennen.

Das Auftreten von Benzonitril ist in diesem Falle durchaus nicht auffallend.

In den unter ähnlichen Umständen aus Anilin erhaltenen Produkten, wurde dasselbe schon von A. W. Hofmann beobachtet.

C. Graebe¹⁾ bemerkt ferner, dass er beim Durchleiten von dampfförmigem Diphenyl-Methylamin durch glühende Röhren neben Carbazol stets reichliche Mengen von Benzonitril erhalten habe, und dass er die Betheiligung der Methylgruppe bei dessen Bildung für wahrscheinlich halte.

In diesem Falle liess sich in den hochsiedenden Antheilen zwar auch durch die Salpeter-Schwefelsäurereaction Carbazol nachweisen, das Benzonitril bildete jedoch das Hauptprodukt.

Bei einem ohne grosse Vorsichtsmassregeln angestellten Versuch wurden 25 pCt. des ursprünglichen Materials an Benzonitril herausfractionirt und etwa ebensoviel unyerändertes Dimethylanilin zurückgewonnen. Da die Ausbeute jedoch sehr von der richtigen Regulirung der Operation abhängt, glaube ich, dass sie sich bei einiger Uebung noch steigern lässt.

Ammoniak und Blausäure sind nebst Benzol stets Nebenprodukte der Reaction.

Am einfachsten lässt sich der hier stattfindende Process nach dem Schema:



auffassen.

Ob nun wirklich Methan und Wasserstoff entweicht, ist schwer anzumachen.

Eine Analyse der Gase versprach der complicirteren Nebenreactionen wegen kaum ein Resultat.

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 43.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass die Benzonitrilbildung ebenso beim Monomethylanilin stattfindet. Die Schwierigkeit, diesen Körper in grösserer Menge zu beschaffen, hat mich bis jetzt an der Anstellung eines Versuches verhindert. Ob sich diese Reaction noch weiter ausdehnen lässt, ob z. B. aus Aethylanilin das Nitril der Phenyl-essigsäure, aus methylirten Toluidinen die entsprechenden Toluintrile entstehen, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Bis jetzt habe ich nur noch das Verhalten des leichter zu beschaffenden Acetanilids unter obigen Umständen studirt. Hier lag die Möglichkeit vor, dass unter Abspaltung von Wasser das Phenylacetnitril entstände. Eine ähnliche Reaction unter Wasseraustritt glaubt H. Brackebusch¹⁾ bei Einwirkung von Salzsäure auf Acetanilid beobachtet zu haben.

Loring Jackson²⁾ zieht jedoch Brackebusch's Angabe in Zweifel.

Auch im vorliegenden Falle wurden nur Spuren eines nitrilartig-riechenden Körpers erhalten. Meine Aufmerksamkeit wurde jedoch durch die Bildung einer schön krystallisirten Substanz in Anspruch genommen. Am reichlichsten wurde diese erhalten, wenn das Verbrennungsrohr zu heller Rothgluth erhitzt, und die Dämpfe des Acetanilids möglichst langsam durchgeleitet wurden.

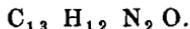
Destillirt man das in der Vorlage condensirte Produkt, so geht zu Anfang Blausäure, Benzol und Anilin über, dann folgt zwischen 240 und 300° eine sofort krystallinisch erstarrende Fraction.

Neben unverändertem Acetanilid enthält diese einen Körper, der sich von jenem durch eine weit geringere Löslichkeit in Alkohol unterscheidet.

Durch Abwaschen mit kaltem, und Krystallisiren aus heissem Alkohol lässt er sich leicht davon trennen. Wiederholt umkrystallisirt stellt er lange, seidenglänzende Nadeln dar, welche unlöslich in Wasser, sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 233° C. (uncorr.). Der Körper giebt, mit Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, Anilin und Kohlensäure. Beim Schmelzen mit Phosphorsäureanhydrid entwickelt er den Geruch von Phenylcyanat.

Er zeigt mithin alle Eigenschaften des Diphenylharustoffs, dessen Schmelzpunkt nach Weith bei 235° C. liegt.

Die Analyse bestätigte denn auch die Zusammensetzung

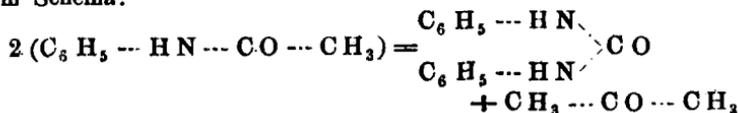


¹⁾ Inaugural-Dissert. Göttingen 1873.

²⁾ Diese Berichte. VIII, S. 1170.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	73.58	73.75	—
H	5.66	5.84	—
N	13.20	—	13.38
O	7.54	—	—
	100.		

Es wurden ca. 10 pCt. des angewandten Acetanilids an Diphenylharnstoff erhalten. Es liegt hier am nächsten den Process nach dem Schema:



aufzufassen.

Dass hier jedoch wirklich Aceton gebildet wird, möchte ich bezweifeln, wenigstens habe ich dasselbe niemals beobachten können. Wahrscheinlicher ist es mir, dass Aethan und Kohlenoxydgas entweichen. Letzteres ist wenigstens in den austretenden Gasen reichlich nachzuweisen.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

123. O. Wallach: Bemerkung über die Darstellung der Dichloressigsäure und ihres Aethers.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.
(Eingegangen am 5. März.)

In dem letzt erschienenen Heft der Berichte (S. 288) macht Hr. C. O. Cech in Gemeinschaft mit P. Schwebel eine Mittheilung, auf die ich mich genöthigt sehe, um Missverständnissen vorzubeugen, einige Worte zu erwidern.

Die Verfasser wollen genau nach meiner Vorschrift aus Chloral und Cyankalium Dichloressigsäureäther dargestellt haben und haben dabei eine schlechte Ausbeute erhalten — nämlich aus 100 Gr. Chloralhydrat 20 Gr. Aether: ein Resultat, welches nur auf das angewandte Material, nicht auf die angegebene Methode zurückzuführen ist. In hiesigen Institut sind viele Kilo des Dichloressigäthers dargestellt worden und die Ausbeute war immer eine zwar nicht quantitative, aber doch sehr befriedigende. Noch heute liess ich aus 100 Gr. Chloralhydrat und 50 Gr. käuflichem, gut gepulvertem Cyankalium (Kal. cyan. pur. fus. aus der Marquart'schen Fabrik) den Aether darstellen. Es wurden siebenzig Gramm¹⁾ mit Wasserdämpfen destillirten Aethers

¹⁾ Eine Ausbeute, welche sich unzweifelhaft noch bedeutend steigern lässt