

noch Hr. Philipp das aus dem Silberultramarin entstandene Alkaliultramarin in Händen gehabt hat; Unger, welcher sich am bestimtesten ausspricht, wäre durch eine einzige Analyse seiner Präparate vor übereilter Speculation bewahrt worden.

Die von Hrn. Philipp aus Ultramarinblau und Silbernitrat erhaltene gelbgrüne Masse soll nach seiner Angabe ein Gemenge sein, welches mindestens zur Hälfte aus Silbersilicat besteht; das mag seine Richtigkeit haben, aber desshalb bitte ich, sein „Rohprodukt“ nicht mit dem von mir dargestellten gelben Silberultramarin zu verwechseln, welches zwar gerade nicht um Dutzende von Procenten hinsichtlich der Zusammensetzung differirt, aber den Säuren gegenüber ganz andere Reaction zeigt.

Das Silberultramarin entwickelt, wie ich früher schon ausdrücklich angab, mit Säuren keine Spur Schwefelwasserstoff, während Hr. Philipp mittheilt, sein Produkt werde „unter Schwefelwasserstoffentwicklung“ durch Salzsäure geschwärzt.

Also sind unsere Körper wesentlich verschieden in ihrer chemischen Natur¹⁾, denn dass Hr. Philipp die wichtigste Reaction einer Ultramarinverbindung nicht mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt haben sollte, ist doch nicht anzunehmen.

Hr. Philipp gibt an erkannt zu haben, dass sein Rohprodukt ein Gemenge sei, welches mindestens zur Hälfte aus Silbersilicat bestehe; ich bin dagegen der Ansicht, dass das von mir dargestellte gelbe Silberultramarin eine annähernd reine, chemische Verbindung ist, in welcher allerdings Silbersilicat anzunehmen sein wird, aber nicht als zufällige Beimengung, sondern als zur Constitution gehöriger Bestandtheil. Auffallende Gesetzmässigkeit der Atomverhältnisse hat mich zu dieser Ansicht geführt, welche an anderer Stelle eingehend begründet werden soll.

Zürich, October 1877.

476. A. Pinner u. Fr. Klein: Umwandlung der Nitrile in Imide. I. Mittheilung.

(Vorgetragen von Hrn. Pinner in der Sitzung vom 15. Octbr.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung des Butylchloralcyhydrats hat der Zweite von uns eine Reaction aufgefunden, welche bald als allgemein gültig sich herausstellte und deren Ausarbeitung wir gemeinschaftlich unternommen haben. Die Reaction beruht darauf, dass die Nitrile unter geeigneten Bedingungen sich mit Alkoho-

¹⁾ Sollte Hrn. Philipp's Produkt vielleicht gar noch soviel unverändertes Ultramarinblau enthalten haben, dass dessen Zersetzung die „Schwefelwasserstoffentwicklung“ verursachen konnte?

den, mit Aldehyden und mit organischen Säuren zu eigenthümlichen Verbindungen zu vereinigen vermögen, von denen einzelne schon seit längerer Zeit bekannt sind. So haben Hübner und Schreiber bereits im Jahre 1871 eine Verbindung von Chloral und Acetonitril, (Ztschr. für Chem. 1871, 714), Hepp und Spiess analog zusammengesetzte Verbindungen von Acetaldehyd, Formaldehyd, Chloral u. s. w. mit Benzonitril, Acetonitril u. s. w. (diese Berichte IX, 1424 und X, 1649) dargestellt, deren Zusammensetzung allgemein



ist. Wir haben bei der grossen Ausdehnung, welche unsere Untersuchung zu nehmen den Anschein hat, vorläufig eingehender nur die Wirkung untersucht, welche Benzonitril, Isobutylalkohol und HCl auf einander ausüben, nachdem wir uns durch vorläufige Versuche überzeugt haben, dass Acetonitril, Propionitril u. s. w. einerseits, Alkohole der Fettreihe, Chloral, Essigsäure, sowie andere Aldehyde und organische Säuren andererseits ähnliche Verbindungen einzugehen vermögen.

I. Benzonitril und Isobutylalkohol.

Leitet man in ein gut gekühltes Gemisch von gleichen Molekülen Benzonitril und Isobutylalkohol trockenes Salzsäuregas, so werden von letzterem zwei Mol. absorbirt. Beispielsweise nahmen 100 Gr. Benzonitril + 73 Gr. Isobutylalkohol ca. 70 Gr. HCl auf. Die farblose Flüssigkeit fängt nach einigen Stunden an Krystalle abzuscheiden und ist nach ein bis zwei Tagen in einen harten Krystallkuchen umgewandelt. Es findet dabei eine ziemlich starke Contraction statt, so dass nahe unter der Oberfläche Höhlungen sich bilden, in die prächtige, gross und schön ausgebildete, stark glänzende Krystalle hineinragen. Die Krystallmasse raucht sehr stark an der Luft und nimmt bei Gegenwart von Feuchtigkeit nach kurzer Zeit den Geruch nach Benzoëäther an. Lässt man dieselbe längere Zeit auf einer porösen Unterlage offen liegen, so zieht der entstehende Benzoëäther sich in die Unterlage hinein und es bleibt schliesslich nichts weiter als Salmiak zurück.

Ihrer Entstehung nach müssen die Krystalle die Zusammensetzung $C_6H_5CN + C_4H_9OH + 2HCl$ besitzen. Zwei von dieser Rohsubstanz ausgeführte Chlorbestimmungen ergaben zwar, wie kaum anders zu erwarten war, zu wenig Cl, beweisen jedoch zur Genüge die Anwesenheit von $2HCl$.

1) 0.4306 Gr. in Wasser gelöst gaben mit $AgNO_3$
0.4805 Gr. $AgCl = 27,6 \text{ pCt. Cl.}$

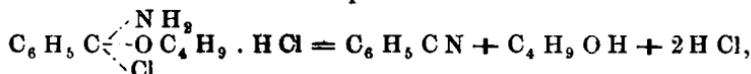
2) 0.4900 Gr. gaben 0.5531 Gr. $AgCl = 27,9 \text{ pCt. Cl.}$

Die Verbindung $C_{11}H_{17}NOCl_2$ verlangt 29.2 pCt. Cl.

In vergangenen Jahre haben R. Otto und H. Beckurts in einer kurzen Notiz (in diesen Berichten IX, 1590) die Mittheilung

gemacht, dass man Nitrile direct in die zusammengesetzten Aether überführen könne, wenn man sie in absolutem Alkohol löst, Salzsäuregas einleitet (und das Reactionsprodukt in Wasser giesst). Augenscheinlich haben beide Forscher zuerst die oben besprochene Klasse von Verbindungen erhalten, sie jedoch durch Wasser zersetzt. Denn in der That entsteht aus diesen Körpern durch Einwirkung von Wasser neben Salmiak schnell der entsprechende Säureäther.

Nach unseren heutigen Anschauungen über die Atomlagerung lässt sich der beschriebene Körper auffassen als



also als das salzsaure Salz eines eigenthümlichen Amids. Dass Nitrile durch Vereinigung mit anderen Körpern leicht in Amide übergehen, ist ja bekannt. Wir wollen hier nur daran erinnern, dass schon Engler (Zeitschr. Chem. 1867, 506) und Henry (Bull. soc. chim. [2] VII, 85) unabhängig von einander beobachtet haben, dass die Nitrile mit Begierde 2HBr und 2HJ absorbiren und krystallisirende Verbindungen liefern; die wir, wenn wir Benzonitril als Bei-

spiel wählen, als $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{Br}_2 \end{array}$ u. s. w. aufzufassen haben, d. h. als

zu derselben Körperklasse gehörend, welche Hr. Wallach bei seinen schönen Untersuchungen über die Einwirkung von PCl_5 auf die Säureamide erhalten hat. Eigenthümlich ist es, dass HCl von Benzonitril, wie wir bei einer Wiederholung dieser Versuche gefunden haben, nicht in so reichlicher Menge absorbirt wird und auch nach längerer Zeit keine Krystalle absetzen lässt, während HBr sofort schöne Krystalle liefert, so dass dadurch eine willkommene Bestätigung für die Unbeständigkeit der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{NH}_2$, welche Hr. Wallach nicht hat fassen können, erhalten wird. Dass jedoch eine solche Verbindung, wenn auch in kleiner Menge sich bildet, geht daraus hervor, dass auf Zusatz von Platinchlorid zu einer mit HCl gesättigten Lösung von Benzonitril in abs. Aether oder Benzol eine geringe Fällung entsteht, die beim weiteren Einleiten von Salzsäure, welche nun mit Begierde absorbirt wird, sich stark vermehrt. Das so erhaltene, in laugen Nadeln krystallisirende Platinsalz ist jedoch nur in einer mit HCl gesättigten Atmosphäre beständig, zerfällt dagegen selbst in trockener Luft bald in seine Bestandtheile. Wir haben in Folge dessen unsere Auffassung, dass der Körper das Platinsalz des Benzamidchlorids ist, durch die Analyse noch nicht bestätigen können.

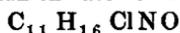
Die oben erwähnte rohe Krystallmasse wurde gewöhnlich schnell zerrieben. mit trockenem Aether zur Entfernung etwa nicht verbun-

denen Nitrils oder Alkohols gewaschen, zwischen Fließpapier gepresst und im Trockenraume über NaHO so lange liegen gelassen, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war, und dann analysirt. Bei der Verbrennung zeigte sich, dass schon bei wenig erhöhter Temperatur Zersetzung unter etwas HCl-Entwickelung eintritt, weshalb einige Male die Resultate nicht befriedigend ausfielen.

1) 0.1967 Gr. gaben 0.4439 Gr. CO₂ und 0.1428 Gr. H₂O.

2) 0.3502 Gr. gaben in Wasser gelöst und mit AgNO₃ versetzt 0.2388 Gr. AgCl.

3) 0.4251 Gr. gaben bei 8° C. und 772.6 Mm. Druck 24.7 Cc. feuchten N. Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel



berechnen:

	Theorie.	Versuch.
C	61.8 pCt.	61.6 pCt.
H	7.5 -	8.1 -
Cl	16.6 -	16.9 -
N	6.6 -	7.1 -

Es ist daher aus der ursprünglichen Substanz gerade 1 Mol. HCl entwichen. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und wird, wie es scheint, wenn sie vollkommen rein ist, nur äusserst langsam dadurch zersetzt. In warmem Alkohol ist sie leicht, weniger leicht in kaltem Alkohol, schwer in Benzol, gar nicht in Aether löslich. Durch Hitze wird sie zersetzt. Sie schmilzt nämlich bei 135° unter Gasentwicklung, welche ziemlich lange bei dieser Temperatur anhält und erst bei ca. 165° völlig beendet werden kann. Der Rückstand erstarrt bei 118° und schmilzt wieder bei 125°, bei derselben Temperatur, bei welcher Benzamid schmilzt. In der That zeigt sich dieser Rückstand identisch mit dem gewöhnlichen Benzamid. Wir haben diese Zersetzung nach jeder Richtung hin aufzuklären gesucht. Wenn nämlich von der Verbindung C₁₁H₁₆ClNO Benzamid C₇H₇NO zurückbleibt, so muss C₄H₉Cl entweichen, d. h. 43.3 pCt.

0.8434 Gr. verloren beim Erhitzen auf 160° 0.3627 Gr. = 43.0 pCt.

Ferner konnte die Atomgruppe C₄H₉Cl als Isobutylchlorid oder als HCl und Butylen weggehen, welche letztere sich möglicher Weise in statu nascente wieder vereinigen konnten zu tertiärem Butylchlorid. Es wurden daher ca. 11 Gr. aus dem Oelbad destillirt, die entweichenden Gase nach dem Abkühlen in einer Vorlage gesammelt und von da in Brom geleitet. In der Vorlage sammelte sich eine Flüssigkeit (ca. 4.5 Gr.), welche vom ersten bis letzten Tropfen von 69—70° siedete, sich also als reines Isobutylchlorid herausstellte (tertiäres Butylchlorid siedet bei 54°). Butylen konnte nicht nachgewiesen werden. Während der Destillation entwichen geringe Mengen von HCl.

In conc. Natronlauge ist die Verbindung unlöslich, wird aber dadurch in der Kälte sehr langsam, schneller in der Hitze zersetzt.

Mit Platinchlorid wird ein in Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol löslicher Niederschlag erhalten, der in gelben dicken Prismen krystallisirt. Er erwies sich als das Platindoppelsalz der Verbindung von der Formel $(C_{11}H_{16}ClNO)_2PtCl_4$.

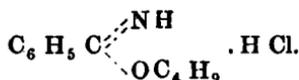
0.4752 Gr. Substanz gaben 0.6027 Gr. CO_2 , 0.1914 Gr. H_2O und 0.1215 Gr. Pt.

Auf $(C_{11}H_{16}ClNO)_2PtCl_4$ berechnet:

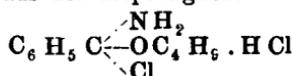
	Theorie.	Versuch.
C	34.5 pCt.	34.6 pCt.
H	4.2 -	4.5 -
Pt	25.7 -	25.6 -

Aus der wässerigen Mutterlauge dieses Platinsalzes scheiden sich nach ca. 24 Stunden noch lange schöne Prismen aus, die aber in einigen Tagen in eine Kette kleiner Octaëder von Platinsalmiak sich umwandeln, während zu gleicher Zeit der Geruch nach Benzoëäther auftritt.

Was die Constitution der Verbindung $C_{11}H_{16}ClNO$ betrifft, so ist aus der Existenz des Platinsalzes zu schliessen, dass sie das salzsaure Salz einer Base von der Zusammensetzung $C_{11}H_{15}NO$ ist, also



Ihre Entstehung aus der ursprünglichen Verbindung



wäre alsdann so aufzufassen, dass durch Austritt von HCl aus dem Amid das Benzimid entsteht. Eine Bestätigung dieser Auffassung, die wir jedoch vorläufig mit Vorbehalt geben wollen, ist in der Einwirkung von Ammoniak auf dieses Salz gefunden worden. Wir schlagen vor, diese Körperklasse als Imidoäther zu bezeichnen, so dass also die besprochene Verbindung ein Salz des Benzimidoisobutyläthers sein würde.

Einwirkung von Ammoniak.

Versetzt man eine absolut alkoholische Lösung von NH_3 mit einer alkoholischen Lösung des Imidsalzes, oder besser setzt man zu fein gepulvertem Imidsalz nach und nach unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung alkoholisches Ammoniak, bis nach häufigem Schütteln der Geruch desselben deutlich wahrnehmbar ist, filtrirt vom ausgeschiedenen Salmiak ab und lässt das Filtrat unter der Luftpumpe verdunsten, so bleibt schliesslich eine öldurchtränkte Krystallmasse zurück, deren Reinigung leicht bewerkstelligt werden kann. Beim Schütteln der weichen Krystallmasse mit Aether löst sich nämlich das

Oel sehr leicht auf, während der feste Körper als unlöslich in Aether zurückbleibt. Dieser in Aether unlösliche Körper wurde aus Alkohol, in welchem er leicht löslich ist, umkrystallisirt und bildet weisse, seidenglänzende, platte Nadeln, die noch Salzsäure enthalten. Durch die Analyse wurde er als das salzsaure Salz des Benzimidoamids



charakterisirt.

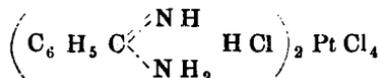
- 1) 0.2989 Gr. Substanz gaben 0.5845 Gr. CO_2 und 0.1655 Gr. H_2O .
- 2) 0.3942 - - - 0.3531 - AgCl.
- 3) 0.2439 - - - bei 12°C . und 762.5 Mm. Druck
35.9 Cc. feuchten N.

Auf $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$ berechnet:

	Theorie.	Versuch.
C	53.7 pCt.	53.3 pCt.
H	5.7 -	6.1 -
Cl	22.7 -	22.2 -
N	17.9 -	17.7 -
	<u>100.0 pCt.</u>	<u>99.3 pCt.</u>

Das salzsaure Benzimidoamid giebt mit Platinchlorid eine in Alkohol ziemlich leicht lösliche, in kurzen, dicken, gelbrothen Prismen krystallisirende Doppelverbindung.

0.3210 Gr. Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0958 Gr. Pt = 29.84 pCt. Auf die Verbindung



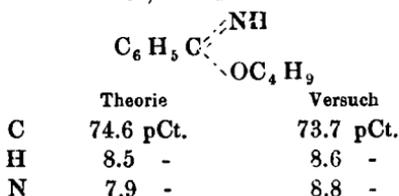
berechnet, werden 30.26 pCt. Pt verlangt.

Benzimidoisobutyläther.

Der in Aether lösliche Theil des Einwirkungsproduktes von NH_3 auf den salzsauren Benzimidoäther bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als dicke, ölige Flüssigkeit zurück, welche bei der Destillation sich zum grössten Theil zersetzt. Von dieser Flüssigkeit entsteht um so mehr, je niedriger man die Temperatur bei der Einwirkung des Ammoniaks gehalten hat, während das salzsaure Imidoamid um so reichlicher sich bildet, je höher man die Temperatur hat steigen lassen. Wir waren genöthigt, dieses Oel ohne weitere Reinigung zu analysiren.

- 1) 0.2227 Gr. Subst. gaben 0.602 Gr. CO_2 und 0.1731 Gr. H_2O ,
- 2) 0.6805 Gr. Subst. gaben bei 12.5°C . und 766.5 Mm. Druck
50.2 Cc. feuchten N.

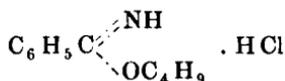
Daraus berechnet sich für das Oel die Zusammensetzung $C_{11}H_{15}NO$, es ist demnach die freie Base, der Benzimidobutyläther



Wir haben von dieser freien Base sowohl das salzsaure Salz wieder hergestellt, und es auf sein Verhalten in der Hitze geprüft, als auch das Platindoppelsalz bereitet. Das salzsaure Salz zeigt beim Erhitzen dieselben Erscheinungen wie die ursprüngliche Verbindung, es schmilzt unter Zersetzung bei 135° und hinterlässt lediglich Benzamid. Zum Ueberfluss wurde es noch analysirt.

- 1) 0.1954 Gr. Subst. gaben 0.4370 Gr. CO_2 und 0.1426 Gr. H_2O ,
- 2) 0.1897 Gr. Subst. gaben bei $11.4^{\circ} C$. und 763.8 Mm. Druck 11.1 Cc. feuchten N.

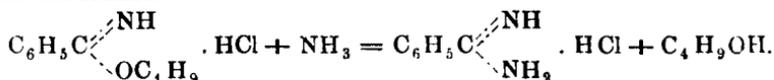
Dies Salz



erfordert:

	Theorie	Versuch
C	61.8 pCt.	61.0 pCt.
H	7.5 -	8.1 -
N	6.6 -	7.0 -

Die Wirkungsweise des Ammoniaks ist leicht verständlich. Es zerlegt einerseits leicht und in der Kälte das salzsaure Salz des Benzimidobutyläthers und macht die Base frei. Zugleich aber wird andererseits und namentlich wenn Erwärmung eingetreten ist, die Oxybutylgruppe (OC_4H_9) durch das NH_3 in Form von Alkohol abgespalten und durch die Amidogruppe ersetzt. Das so entstehende Benzimidoamid ist aber eine stärkere Base als das Ammoniak, so dass es den Salmiak zersetzt; daher erhalten wir neben dem freien Imidoäther trotz des überschüssigen Ammoniaks das salzsaure Salz des Imidoamids.

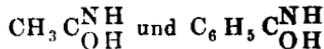


Ein Versuch, das Imidoamid in freiem Zustande durch Digeriren des Benzimidoäthers mit alkoholischem Ammoniak bei 100° zu erhalten, führte zu negativem Resultate. Nach dem Oeffnen des Rohrs war starker Benzonnitrilgeruch wahrnehmbar und es blieb nach dem Verdunsten der Flüssigkeit überhaupt nur eine sehr geringe Menge

Substanz zurück. Dagegen scheint das Imidoamid zu entstehen, wenn man das Salz desselben mit conc. Natronlauge schüttelt und mit Aether auszieht. Wir haben diese interessante Verbindung noch nicht weiter untersucht und werden in kurzem Gelegenheit haben, darauf zurückzukommen.

Schliesslich sei hier noch erwähnt, dass wir bei der Einwirkung des Ammoniaks auf salzsauren Benzimidobutyläther unter noch nicht genau ermittelten Bedingungen in sehr geringer Menge einen in schönen kleinen Nadelchen krystallisirenden, bei 230° schmelzenden, in Alkohol sehr schwer löslichen Körper erhalten haben, über dessen Zusammensetzung wir uns heute noch nicht aussprechen können.

Wir haben noch eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, um die Tragweite der besprochenen Reaction ermessen zu können. So haben wir in Acetonitril und Benzonitril, zu denen die abgewogene Menge Wasser hinzugesetzt worden war, Salzsäure geleitet, um möglicher Weise zu den den Amiden isomeren Verbindungen



zu gelangen. Die Salzsäure wird reichlich absorbiert, aber nur je ein Mol. auf ein Mol. des Nitrils. Die Acetonitrilverbindung erstarrt sehr schnell, die des Benzonitrils nach einiger Zeit zu schönen Krystallen. So weit unsere Erfahrungen reichen, scheinen jedoch nur die salzsauren Verbindungen der Amide sich zu bilden. Wir haben zur Vergleichung das Acetamid mit HCl gesättigt und neben der Verbindung des Nitrils unter denselben Bedingungen stehen lassen. Bei Beiden bildet sich zuerst $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$. Das Einwirkungsprodukt von HCl auf $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ ergab, nachdem es einige Tage über NaHO gestanden hatte, 34.25 pCt. Cl, während die Verbindung $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ 37.17 pCt. Cl verlangt. Nach mehrwöchentlichem Stehen im Trockenraume über NaHO entweicht jedoch die Hälfte der Salzsäure und man erhält die seit langer Zeit bekannte Verbindung $(\text{CH}_3\text{CO NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$.

I. 0.2867 Gr. Substanz (aus Nitril + H_2O erhalten) gaben
0.2721 Gr. AgCl.

II. 0.3075 Gr. Subst. (aus Amid erhalten) gaben 0.2929 Gr. AgCl.

Die Verbindung $2\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{HCl}$ verlangt:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Cl	23.0 pCt.	23.5 pCt.	23.6 pCt.

Die Verbindung schmilzt zum Theil bei 125°, vollständig, aber zugleich unter Gasentwicklung (HCl) bei 135°, bei 160° scheidet sich ein fester Körper (Salmiak) aus und bei 170° beginnt unter lebhafter HCl-Entwicklung eine Substanz zu destilliren. Wir haben

