

dem sowohl diese Stoffe näher untersucht als auch manche Lücke, welche in unserer ersten Mittheilung sich befand, ausgefüllt. Endlich haben wir begonnen, die Hauptrepräsentanten aller Cyanide, das Cyan und die Blausäure selbst, eingehender in Betreff ihrer Einwirkung auf Alkohole bei Gegenwart von HCl zu untersuchen, werden jedoch die Ergebnisse dieser Untersuchung erst in einer späteren Mittheilung, wenn sie zu einigem Abschluss gelangt sein werden, zur Kenntniss der Gesellschaft bringen.

Zunächst haben wir einen in unserer ersten Mittheilung kurz angedeuteten Körper, welchen wir bis damals in äusserst geringer Menge erhalten hatten und dessen Zusammensetzung wir daher nicht zu ermitteln vermochten, inzwischen in grösseren Quantitäten gewonnen und genauer studirt. Er war trotz der geringen Menge, in welcher er zuerst auftrat, leicht zu fassen, weil er wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol zurückblieb, wenn das Reactionsprodukt von NH_3 auf den salzsauren Imidoäther nach Verdunstung der Lösung noch einmal in wenig Alkohol gelöst wurde. Er krystallisirt in bei 231° ohne jegliche Zersetzung schmelzenden Nadelchen. Ueber die verschiedenen Arten seiner Entstehung wird später gesprochen werden.

Die Analyse lieferte, da er, ohne umkrystallisirt zu werden, untersucht wurde, zwar nicht scharf stimmende Zahlen, sie lässt jedoch keinen Zweifel an der ihm zugeschriebenen Zusammensetzung zu.

- 1) 0.1718 Gr. gaben 0.5048 Gr. CO_2 und 0.0781 Gr. H_2O .
- 2) 0.0897 Gr. gaben bei 14° C. und 764.5 Mm. Druck 10.7 Cc. feuchten N.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Benzonitrils selbst:

	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ verlangt	Gefunden.
C	81.55 pCt.	80.11 pCt.
H	4.85 -	5.05 -
N	13.60 -	14.26 -

Es ist daher unser Körper ein polymerisirtes Benzonitril und zwar in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem zuerst von Cloëz (Ann. chem. 115, 27) durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf Chlorbenzoyl erhaltenen und Kyaphenin genannten Körper, welchen später Engler (Ann. chem. 133, 147) durch Erhitzen seines sogenannten Benzonitrilmonobromürs ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}.\text{Br}$) mit Kalk neben Benzonitril, Ammoniak und Kohlensäure erhalten hat. Cloëz giebt den Schmelzpunkt zu 224° an.

Das Kyaphenin ist unlöslich in Wasser und in verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, ist geruchlos und lässt sich sublimiren. In heissem Jodäthyl ist es leicht, in kaltem schwieriger löslich. —

Ferner haben wir unsere bereits früher ausgesprochene Vermuthung, dass durch kalte Natronlauge aus dem salzsauren Benzimidoamid die freie Base sich würde gewinnen lassen, bestätigt gefunden.

Benzimidoamid.

Setzt man zu der concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Benzimidoamids concentrirte Natronlauge, so entsteht ein auf der Lösung schwimmendes Oel, welches mit Aether vermischt abgehoben und im Vacuum zur Trockne gebracht wurde. Allmählig erstarrt es zu einer harten weissen, faserig krystallinischen Masse, welche an der Luft äusserst begierig Feuchtigkeit (und Kohlensäure?) anzieht und zu einem dicken, nach längerer Zeit harzartig wieder erstarrenden Oele zerfliesst. Trotzdem ist die Base in Wasser nicht sehr leicht löslich, auch in Aether löst sie sich schwierig, sehr leicht dagegen in Alkohol. Sie besitzt einen laugenhaften Geschmack, reagirt stark alkalisch und zersetzt sich beim Erhitzen.

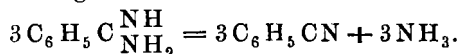
- 1) 0.1667 Gr. gaben 0.1100 Gr. H_2O und 0.4173 Gr. CO_2 .
- 2) 0.2265 Gr. gaben bei $13^{\circ} C.$ und 764.7 Mm. Druck 42.9 Cc. feuchten N.

Daraus berechnet sich die Formel

$$C_7H_8N_2 = C_6H_5C \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}$$

	Theorie.	Versuch.
C	70.00 pCt.	68.27 pCt.
H	6.67 -	7.33 -
N	23.33 -	22.52 -

Bei $75-80^{\circ}$ schmilzt die Verbindung zu einer trüben Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen unter NH_3 -Abspaltung in Kyaphenin und Benzonitril übergeht:

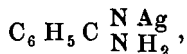


Ausserdem entsteht noch ein dritter Körper, der vielleicht mit der weiter unten zu beschreibenden Verbindung $C_{14}H_{13}N_3$ identisch ist. Beim längeren Aufbewahren entwickelt das Benzimid schon bei gewöhnlicher Temperatur H_3N .

Silberverbindung des Benzimidoamids.

Versetzt man eine Lösung von 2 Mol. salpetersaurem Silber mit 1 Mol. salzsaurem Benzimidoamid und filtrirt vom niedergefallenen Chorsilber ab, so erhält man eine Lösung, welche erst nach sehr starker Concentration Krystalle absetzt und zwar ein Gemenge der beiden salpetersauren Salze. Fügt man jedoch zur Lösung Natronlauge, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher unter Wasser selbst im Dunkeln allmählig sich bräunt, daher am besten

sofort abfiltrirt und getrocknet wird. In Salpetersäure und Ammoniak ist derselbe äusserst leicht löslich. Durch die Analyse wurde er als die Silberverbindung des Benzimidoamids,



erkannt:

0.3283 Gr. gaben 0.4390 Gr. CO_2 und 0.0964 Gr. H_2O und hinterliessen 0.1554 Gr. metallisches Silber.

	Theorie.	Versuch.
C	37.00 pCt.	36.47 pCt.
H	3.08 -	3.23 -
Ag	47.58 -	47.33 -

Einwirkung von Jodäthyl.

Durch Digestion von Benzimidoamid mit Jodäthyl bei 100° erhält man eine dicke, terpeninähnliche Masse, die selbst nach mehrfacher Veränderung der Versuchsbedingungen durchaus nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Wir haben daher, da das jodwasserstoffsäure Salz eines äthylirten Imidoamids vorliegen musste, den nach Verjagung des überschüssigen Jodäthyls und des Verdünnungsmittels bleibenden Rückstand mit verdünnter Natronlauge zersetzt, die freie Base mit Aether ausgezogen und den Aether verdunstet. So erhielten wir eine nicht krystallisirende, dickölige, stark basische Substanz, deren Analyse zeigte, dass nur ein Aethyl in das Molekül des Benzimidoamids eingetreten war:

0.1860 Gr. gaben 0.4978 Gr. CO_2 und 0.1457 Gr. H_2O .

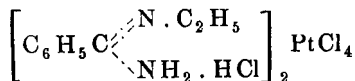
Daraus ergibt sich die Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$.

	Theorie.	Versuch.
C	72.48 pCt.	72.94 pCt.
H	8.72 -	8.71 -

Bei einer anderen Darstellung haben wir die Base mit Salzsäure aus ihrer ätherischen Lösung entfernt und mit Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelt. Es entstand ein leicht schmelzendes, in dicken Prismen krystallisirendes Salz, dessen Analyse zu derselben Formel führte.

0.3465 Gr. gaben 0.3596 Gr. CO_2 und 0.1261 Gr. H_2O und hinterliessen 0.0949 Gr. Pt.

Daraus lässt sich die Formel



berechnen.

	Theorie.	Versuch.
C	30.49 pCt.	28.3 pCt.
H	3.67 -	4.04 -
Pt	27.8 -	27.38 -

Dieses Platinsalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich aus concentrirter heisser Lösung beim Erkalten in öligen, nur allmählig erstarrenden Tropfen ab. In Alkohol ist es gleichfalls löslich. In trockenem Zustande erhitzt, erweicht es bei 95°, ist jedoch erst bei 150° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Kocht man Benzimidoamid kurze Zeit mit der vier- bis fünffachen Menge Essigsäureanhydrid, versetzt die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit absolutem Weingeist, um das Anhydrid als Essigäther schnell verdunsten zu lassen, so entstehen nach kurzer Zeit lange, platte, farblose Nadeln, während selbst nach langem Stehen die Mutterlauge nicht völlig verdunstet. Auf Zusatz von Wasser entsteht aus der Mutterlauge noch ein reichlicher Niederschlag derselben Verbindung. Die Nadeln schmelzen bei 108—109°, zersetzen sich selbst beim Erhitzen auf 240° nicht und lieferten bei der Analyse Zahlen, welche nur auf die Formel $C_{14}H_{13}N_3$ gedeutet werden können.

1) 0.2046 Gr. gaben 0.5652 Gr. CO_2 und 0.1050 Gr. H_2O .

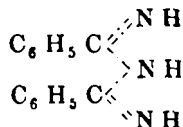
2) 0.1415 Gr. gaben bei 7° C. und 756.1 Mm. Druck 21.6 Cc. feuchten N.

	Theorie.	Versuch.
C	75.33 pCt.	75.34 pCt.
H	5.83 -	5.70 -
N	18.83 -	18.41 -

Es ist demnach diese interessante Verbindung durch Abspaltung von NH_3 aus zwei Molekülen Benzimidoamid entstanden

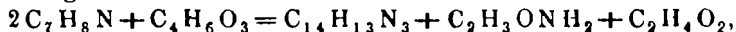


und steht daher zu demselben in gleicher Beziehung etwa wie Biuret zu Harnstoff. Man könnte sie als Dibenzenylimidoimid bezeichnen und müsste ihr die Constitution



zuschreiben.

Die Reaction des Essigsäureanhydrids auf Benzimidoamid verläuft also folgendermassen:



d. h. es muss Acetamid zugleich entstanden sein. Das Vorhandensein des Acetamids haben wir nur qualitativ constatirt dadurch, dass wir auf Zusatz von Natronlauge zu der wässrigen Lösung der oben erwähnten Mutterlauge in der Kälte kein Ammoniak erhielten, wohl aber beim Kochen, wobei das Acetamid in NH_3 und essigsäures Salz zersetzt wurde.

Das Benzimidoamid zeigt demnach interessante Aehnlichkeit mit dem Harnstoff. Wie bei diesem kann sowohl aus 2 Molekülen ein NH_3 austreten und das restirende NH die beiden molecularen Reste zusammenhalten, als auch aus einem Molekül ein NH_3 sich abspalten. In letzterem Falle entsteht jedoch vorzugsweise der polymerisirte Körper, dort Cyanursäure, hier Kyaphenin.

Verhalten des Benzimidobutyläthers.

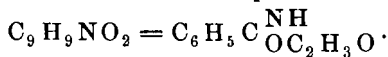
In gleicher Weise wie das Benzimidoamid haben wir den Benzimidobutyläther der Einwirkung von Jodäthyl und Essigsäureanhydrid unterworfen. Beim Digeriren des Imidoäthers mit Jodäthyl erhält man nach dem Erkalten eine sehr reichliche Ausscheidung von Kyaphenin, welches durch seinen Schmelzpunkt u. s. w. erkannt wurde. Das Filtrat gab nach Verjagung des überschüssigen Jodäthyls eine harzige, in Wasser unlösliche Masse, deren Menge ziemlich gering war, so dass wir die Reinigung und Untersuchung derselben nicht bewirken konnten. Der grösste Theil wird zu Kyaphenin zersetzt.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid giebt der Imidoäther ein Produkt, welches nach Zusatz von absolutem Alkohol und Verdunstung des Essigäthers als Oel zurückbleibt. Nach längerem Stehen bilden sich zwar wenige Krystalle, jedoch haben wir auf diesem Wege kein analysirbares Material erhalten können. Man gelangt schnell zum Ziel, wenn man das Oel mit wässriger Salzsäure schüttelt. Es erstarrt alsdann zu einer aus langen feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Wie es scheint, verhindert eine geringe Menge noch unzersetzten Benzimidobutyläthers, der bekanntlich flüssig ist, die neu entstandene Substanz am Krystallisiren. Aus Alkohol umkrystallisirt wurde sie der Analyse unterworfen.

1) 0.2077 Gr. Substanz gaben 0.1146 Gr. H_2O und 0.5037 Gr. H_2O .

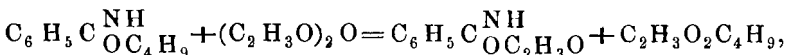
2) 0.1688 Gr. gaben bei 10°C . und 758 Mm. Barom. 12.9 Cc. feuchten N.

Daraus berechnet sich für den Körper die Zusammensetzung



	Theorie.	Versuch.
C	66.26 pCt.	66.14 pCt.
H	5.52 -	6.13 -
N	8.59 -	9.18 -

Es erfolgt demnach auch hier die Einwirkung des Essigsäureanhydrids in unerwarteter Weise nach folgender Gleichung:



d. h. es wird das Butyl im Imidoäther durch die Acetylgruppe ersetzt,

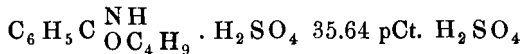
während sich zugleich Butylacetat bildet, das wir natürlich, da wir reichlich Aethylacetat durch Zusatz von Alkohol zu der Reaktionsmasse erzeugten, nicht direct nachweisen konnten.

Das Benzimidoacetat, welches die Perspective auf eine neue grosse Körperklasse eröffnet, ist unlöslich in Wasser und wässerigen Säuren (also keine Base mehr), leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 116° und zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° noch nicht.

Setzt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Benzimidoäther zu einer Lösung von salpetrigsurem Kali, so scheidet sich unter Erwärmung ein Oel aus, welches der Hauptmenge nach nichts anderes als der freie Benzimidoäther ist. Durch die Alkalicität des salpetrigsuren Kalis wird demnach lediglich das Salz des Imidoäthers zersetzt. Dagegen erhält man beim Einleiten von salpetriger Säure in den Imidoäther in geringer Menge eine schön krystallisirende Substanz, vielleicht die zu erwartende Nitroverbindung, deren Untersuchung indess noch nicht abgeschlossen ist.

Es verdient noch erwähnt zu werden, dass wir durch Eintragen des salzsauren Benzimidoäthers in kalte concentrirte Schwefelsäure das primäre schwefelsaure Salz desselben haben darstellen können. Nach langem Stehen krystallisirte dasselbe in langen, biegsamen Nadeln, deren Schwefelsäuregehalt zu 36.05 pCt. gefunden wurde (0.2000 Gr. gaben 0.1715 Gr. Ba SO_4),

während das Sulfat



verlangt. Es ist in Wasser leicht löslich.

Endlich haben wir gefunden, dass das Produkt der Einwirkung von Essigsäure auf Benzonitril nur bei Gegenwart von Wasser entsteht. Zur schnelleren Erzeugung dieses Körpers haben wir Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Moleküle von Essigsäure, Wasser und Benzonitril geleitet. Nach kurzer Zeit schon beginnt eine Krystallisation schön ausgebildeter compacter, durchsichtiger, glasglänzender rhombischer Prismen, die an der Luft matt werden und verwittern. Sie sind jedoch nichts anderes als salzsaures Benzamid, das wir bereits in unserer ersten Mittheilung beschrieben haben.

0.5910 Gr. etwas verwitterter Substanz gaben
0.5102 Gr. $\text{AgCl} = 21.34 \text{ pCt. Cl.}$

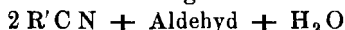
Die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO NH}_2 \cdot \text{HCl}$ enthält 22.5 pCt. Cl.

Ebenso erhält man beim Einleiten von HCl in eine Mischung gleicher Moleküle Chloralhydrat und Benzonitril nur die bereits seit längerer Zeit bekannte additionelle Verbindung von Chloral mit Benzamid:



Unsere, nicht völlig gereinigte Verbindung schmolz bei 146° (der Schmelzpunkt wird bei 150° angegeben) und lieferte 42.02 pCt. C und 3.39 pCt. H, statt der berechneten 40.2 pCt. C und 3.0 pCt. H.

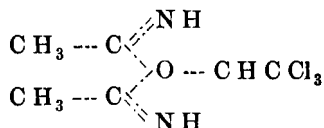
Vermindert man die Menge des Chloralhydrats im Verhältniss zum Benzotrill, dann erhält man Gemenge von der eben besprochenen Verbindung mit einer andern, welche zu der zuerst von Hübner und Schreiber entdeckten, später von Hepp und Spiess genauer untersuchten Klasse von Verbindungen:



gehört; wenigstens gaben von uns analysirte Produkte, welche wir durch Einleiten von HCl in eine Mischung von je zwei Molekülen C_6H_5CN und einem Molekül $C_2HCl_3O \cdot H_2O$ erhielten, Mittelwerthe zwischen beiden:

	Berechnet für $C_6H_5CN + C_2HCl_3O + H_2O$.	Gefunden.	Berechnet für $2 C_6H_5CN + C_2HCl_3O + H_2O$.
C	40.2 pCt.	46.81 pCt.	51.68 pCt.
H	3.0 -	3.82 -	3.50 -
Cl	39.7 -	30.98 -	28.67 -
N	5.2 -	6.61 -	7.54 -

Wir müssen daher unsere Ansicht, dass die von Hübner und Schreiber dargestellte Verbindung von einem Molekül Chloralhydrat und zwei Molekülen Acetonitril, so wie die analogen von Hepp und Spiess dargestellten die Constitution



besitzen, vorläufig als unbewiesen betrachten und der von Hepp aufgestellten Constitutionsformel den Vorzug einräumen.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

2. Fr. Waechter: Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente.

(Eingegangen am 14. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist schon von sehr vielen Forschern hingewiesen worden auf die Regelmässigkeiten, welche die Atomgewichte der chemischen Elemente untereinander zeigen und die Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente. — Nachstehende Tabelle dürfte sich jedoch von ähnlichen Zusammenstellungen und speciell auch von den Mendelejeff'schen dadurch unterscheiden, dass sie nicht nur Regelmässigkeiten innerhalb einzelner Gruppen erkennen lässt.