

geöffnet, so war wieder ein beträchtlicher Druck wahrzunehmen, und dieses wiederholte sich beim erneuten Zuschmelzen und Wiederöffnen beliebig lange. Dabei ist zu bemerken, dass die Röhren in einem ganz kalten Raum aufbewahrt wurden, in welchem die Temperatur nie über 10° C. stieg. In eine Kältemischung gebracht, konnte die Abscheidung einer krystallisirten Verbindung nicht beobachtet werden, während Brom und Ameisensäure so lange sich die Mischung nicht vollzogen hatte, leicht in derselben Kältemischung zum Erstarren gebracht werden konnten.

Diese Beobachtungen zeigen, dass auch bei der Ameisensäure unter dem Einfluss des Schwefelkohlenstoffs zunächst ein Additionsprodukt zu Stande kommt, sowie dass auch hier die substituierende Wirkung des Broms erleichtert wird; die Bildung einer Monobromameisensäure, die nicht existenzfähig zu sein scheint, lässt sich zwar nicht nachweisen, dafür treten aber ihre Dissociationsprodukte Bromwasserstoff und Kohlensäure auf.

Wir haben somit dieselben Verhältnisse wie bei der Essigsäure. Auch hier wirkt der Schwefelkohlenstoff als Bromüberträger und erleichtert dadurch die chemische Reaction. Auf welche Weise aber dies geschieht ist bis jetzt noch unaufgeklärt. Wir haben zwar Versuche angestellt, ob sich Verbindungen des Broms mit Schwefelkohlenstoff herstellen lassen, da es uns nicht unwahrscheinlich erschien, dass der in demselben nur mit zwei Sättigungseinheiten gebundene Schwefel noch mehr Brom aufnehmen kann, allein es ist uns bis jetzt nicht gelungen, eine Verbindung in festen Verhältnissen zu isoliren.

Stuttgart, chem. Laborat. d. Polytechnikums, Januar 1878.

54. C. O. Cech: Ueber die Addition der Blausäure an Benzoylanilid.
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLVI.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass sich bei gleichzeitiger Einwirkung von salzsaurem Anilin und Kaliumcyanid auf eine Lösung von Chloralhydrat ein Anilid bildet, welches sich in Folge einer eigenthümlichen Umlagerung des Chloralmoleculs als ein Anilid²⁾ der Dichloressigsäure ergab.

Es war von Interesse zu versuchen, wie sich andere Aldehyde unter gleichen Umständen verhalten würden, namentlich, welche Umwandlungen Benzaldehyd bei Gegenwart von Kaliumcyanid und Anilin erfahre. Wenn man einer Mischung von alkoholischem Benzaldehyd und Anilin (oder salzsaurem Anilin) unter Umrühren eine Lösung von

¹⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. B. LXXV.

²⁾ Diese Berichte X, 1265.

Kaliumcyanid hinzugefügt, so trübt sich das Flüssigkeitsgemisch sogleich milchig, es entweicht Blausäure in Strömen und aus der Flüssigkeit scheidet sich alsbald ein schweres braunes Oel ab, welches mit Salzsäure behandelt zu krystallinischen, krümmeligen Krusten erstarrt.

Das Reactionsproduct ist in Alkohol und Aether löslich, es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in feinen gelben Nadeln, welche nach wiederholtem Abpressen zwischen Fliesspapier und mehrmaligem Umkrystallisiren als spröde, schneeweisse, atlasglänzende Nadeln erscheinen. Aus Aether krystallisirt die Substanz in sattgelben Warzen, sie ist in feinen, weissen Nadeln sublimirbar; mit Wasser fällt der Körper aus alkoholischen Lösungen in Flocken heraus, er ist im heissen Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten in Nadeln aus; er ist mit Wasserdämpfen destillirbar und wird auf diese Weise am besten vollkommen rein erhalten.

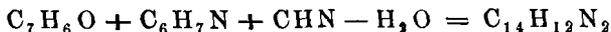
Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 82° ; geschmolzen erstarrt sie in concentrischen, strahlenförmig gruppirten Krystallnadeln; sie ist unlöslich in Natronlauge und verdünnten Säuren, in der Hitze wird sie von diesen zerstört.

Analysirt gab die Substanz Werthe, welchen ein Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2$ entspricht:

	Theorie.		Versuch.	
C_{14}	168	80.77	80.36	—
H_{12}	12	5.77	6.57	—
N_2	28	13.46	—	13.79
	208	100.00.		

Mit Rücksicht auf die zur Bildung dieses Körpers verwendeten Substanzen liegt die Annahme am nächsten, derselbe sei aus einem Molecul Anilin und einem Mol. Aldehyd, bei gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und Anlagerung von Blausäure entstanden.

Es ergibt sich dann nach der Gleichung:



ein Körper von der Zusammensetzung



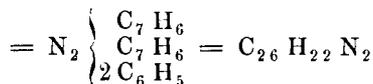
Eine Verbindung von der Formel $C_{13}H_{11}N$ ist bereits bekannt. Dieselbe wurde von Laurent und Gerhardt den aus Benzaldehyd und Anilin erhalten und ist von den genannten Chemikern als „Benzoylanilid“¹⁾ bezeichnet worden.

Denselben Körper hat später H. Schiff²⁾ untersucht. Dieser

¹⁾ Compt. rend. 1850. p. 117.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Supp. III. 136. p. 343.

Forscher verdoppelte die von Laurent und Gerhardt aufgestellte Formel und glaubte die Verbindung als Ditoluylendiphenyldiamin



auffassen zu können.

Da sich der von mir aufgefundene neue Körper als ein Cyanhydrat des Benzoylanilids ansprechen lässt, so konnten für die Richtigkeit dieser Anschauungsweise Anhaltspunkte gewonnen werden, wenn es gelang, die Elemente der Blausäure dem Laurent-Gerhardt'schen Benzoylanilid hinzuzuaddiren. Zu diesem Behufe wurde der letztgenannte Körper nach H. Schiff's Vorschrift durch Zusammenbringen von Benzaldehyd und Anilin dargestellt. Beide Substanzen reagiren schon in der Kälte unter Wärmentwicklung und Wasserabspaltung auf einander und liefern ein in gelben Nadeln erstarrendes Krystallmagma.

Das Benzoylanilid ist in Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol löslich, aus alkoholischen Lösungen fällt es mit Wasser in Form krystallinischer Krusten heraus, es liefert aus Schwefelkohlenstoff eine gelbe in Nadeln strahlig krystallisirende Substanz, aus Aether krystallisirt es in Warzen, und setzt sich mit Wasserdämpfen destillirt in der Vorlage in Form krystallinischer Krusten und Drusen ab; es ist in heissem Wasser unlöslich, in Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 42°.

Leitet man in schmelzendes Benzoylanilid, welches sich in einem Destillationsapparat befindet, gasförmige Blausäure, so verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen die Dämpfe einer Substanz, welche in der Vorlage zu einem Gewirre zolllanger seideglänzender weisser Krystallnadeln erstarrt.

Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Substanz lassen sie als vollkommen identisch mit dem aus Benzaldehyd, Anilin und Cyankalium erhaltenen Körper erscheinen. Um jedoch die Bildung desselben auch noch durch die Einwirkung der Blausäure „in statu nascendi“ auf das Benzoylanilid nachzuweisen, wurde letzteres mit einer Lösung von Kaliumcyanid in der Hitze zusammengebracht.

Sobald die Blausäure durch Zusatz von Salzsäure freigemacht wurde, schieden sich in der erkaltenden Flüssigkeit zolllange Nadeln der neuen Cyanverbindung aus.

Zum Ueberflusse wurde noch das Cyanhydrat des Benzoylanilids mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt. Es spaltete sich Blausäure ab, welche in der wässrigen Flüssigkeit nachgewiesen wurde, während sich eine gelbe im Rohre befindliche krystallinische Substanz als Benzoylanilid erwies.

Die Abspaltung der Blausäure aus dem Cyanhydrat des Benzoylanilid's gelingt übrigens auch durch einfaches Erhitzen desselben mit wässriger Salzsäure.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass sich die Blausäure dem Benzoylanilid direct anlagert, ein Verhalten, welches ich auch bei anderen Aniliden, so wie nicht minder bei Toluididen zu erproben gedenke.

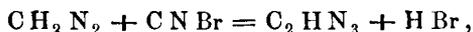
Benzaldehyd verhält sich demnach bei Gegenwart von Anilin und Kaliumcyanid anders als der Triehloraldehyd.

Versuche über das Verhalten anderer Aldehyde unter den angegebenen Umständen sind noch im Gange, und ich erwähne nur, dass ich aus dem Butylchloral eine schöne, krystallinische bei 145° schmelzende Substanz erhalten habe, in welcher das Chlor vollständig eliminiert ist. Ueber die Natur dieses Körpers behalte ich mir Mittheilungen vor.

55. C. O. Cech und B. Dehmel: Umwandlung des Cyanamids in Ammelid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLVII.)

Von der Voraussetzung ausgehend, dass sich durch Einwirkung von Bromcyan auf Cyanamid das Dicyanimid bilden könnte, nach der Formel:



haben wir beide Substanzen in geschlossenen Röhren auf einander einwirken lassen.

Das hierzu verwendete, nach der Volhard'schen Methode ¹⁾ durch Entschwefelung von Sulfoharnstoff dargestellte Cyanamid hatte etwa vierzehn Tage unter dem Recipienten der Luftpumpe gestanden und dürfte wohl zum Theil in das polymere Dicyandiamid verwandelt gewesen sein, obwohl es mit ammoniakalischem Silbernitrat noch deutlich die für das Cyanamid charakterische gelbe Fällung gab.

Die Darstellung des Cyanamids betreffend, wollen wir eine Beobachtung nicht unerwähnt lassen, welche theilweise wenigstens die verhältnissmässig geringen Ausbeuten an Cyanamid erklären könnte.

Kocht man nämlich das bei der Darstellung des Cyanamids gebildete Schwefelquecksilber mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, so erhält man beim Abdampfen der Lösung einen krystallinischen Körper, welcher mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt, einen krystallinischen Niederschlag giebt. Dieser löst sich in der Hitze und liefert

¹⁾ Diese Berichte III, 100.