

Ueberschuss der Säure und Zusatz von Phosphor, der grössere Theil in eine theerartige Masse. Zugleich destillirt eine schwere, jodhaltige Flüssigkeit über, welche aber ein derartiges Gemenge ist, dass es uns, trotz aller Mühe, nicht gelang, irgend einen bestimmten Körper daraus abzuscheiden. Salzsäure liefert ebenfalls theerartige Produkte.

Die weitere Untersuchung werden wir jetzt natürlich nur nach Verständigung mit Liebermann fortsetzen.

303. A. Goldschmidt: Ueber Aethylidenimid-Silbernitrat.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich die gemeinschaftlich mit demselben begonnene Untersuchung des Aethylidenimid-Silbernitrats etwas weiter fortgesetzt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Aendert man die früher angegebene Darstellungsweise derart ab, dass man zu der alkoholischen Lösung von 1 Vol. Aldehyd ein halbes Vol. Ammoniak setzt und die Silbernitratlösung ohne Erschütterung des Gefässes hinzufügt, so scheidet sich die Verbindung langsam in schönen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Die Ausbeute entspricht genau der angewendeten Menge Silbernitrat. Die Analyse zeigte, dass dieser Körper mit dem früher beschriebenen Aethylidenimid-Silbernitrat identisch ist.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{10}N_3O_3Ag$
C	18.51	18.75
H	3.50	3.90
Ag	42.10	42.19
N	16.57	16.40.

Sehr schön krystallisirt wird das Aethylidenimid-Silbernitrat erhalten, wenn man es in wässrigem Ammoniak löst und diese Lösung gegen Licht geschützt im Luftpumpen-Recipienten über Schwefelsäure allmählig verdunsten lässt. Es bilden sich alsdann wasserhelle monoklinische Krystalle, die sich an der Luft in wenig Tagen bräunen und verwittern. Auf 100° erhitzt schwärzen sie sich.

Ihre Zusammensetzung wurde, nachdem sie mehrere Tage über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet waren, in Uebereinstimmung mit der Formel des Aethylidenimid-Silbernitrats gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{10}N_3O_3Ag$
C	18.86	18.75
H	4.27	3.9
Ag	42.04	42.19
N	16.51	16.4.

Es muss hier hervorgehoben werden, dass diese krystallisirte Verbindung bereits vor mehreren Jahren von Wallach beschrieben, wenn auch nicht analysirt worden ist. Bei Abfassung unserer früheren Mittheilung war uns die betreffende Notiz entgangen, da sie nur in den Sitzungsberichten der niederrheinischen Gesellschaft in Bonn veröffentlicht und nicht in die Jahresberichte übergegangen ist. Wallach giebt gleichzeitig an, auch die analogen Verbindungen anderer Aldehyde, sowie ertsprechende Quecksilberverbindungen im krystallisirten Zustande erhalten zu haben. Die Letzteren beabsichtige ich mit Genehmigung des Hrn. Prof. Wallach auch noch in den Bereich meiner Untersuchung zu ziehen.

Kurz vor unserer ersten Notiz über Aethylidenimid-Silbernitrat hat auch Mixer im *Americ. Journ. of science and arts* (Sept. 1877), welches sich jedoch bei Abfassung unserer Mittheilung noch nicht in unseren Händen befand, die letzterwähnte Verbindung unter dem Namen Aethylidenargentamin, Aethylidenammoniumnitrat beschrieben und zwar erhielt er sie, indem er Ammoniak, Silbernitratlösung und Aldehyd zusammen mischte und das überschüssige Ammoniak und Wasser durch einen starken Luftstrom verdampfte. Auch ihm ist, wie es scheint, die Wallach'sche Mittheilung nicht bekannt gewesen. Nach ihm ist die krystallisirte Verbindung wasserfrei.

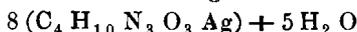
In Folge der uns inzwischen bekannt gewordenen Mixer'schen Arbeit habe ich den Wassergehalt auch in meiner aus Ammoniak krystallisirten Verbindung nachzuweisen versucht. Es wurde dabei so verfahren, dass, um die Krystalle lufttrocken zu erhalten, sie während 24 Stunden nur gegen Licht geschützt auf Papier ausgebreitet wurden. Ein längeres Liegenlassen ist unthunlich, da sie sich sonst bräunen und anfangen zu verwittern. Ein Theil dieser Krystalle wurde gepulvert und während fünf Tagen im Vacuum über Schwefelsäure entwässert, bis ein constantes Gewicht erhalten ward. Es entsprach der Gewichtsverlust 3.88 pCt. Wasser. Derartig getrocknete Substanz hatte auch zu der obigen Analyse geführt.

Eine zweite Menge wurde in einem U-förmigen Rohr $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im Wasserbade unter Durchleiten eines Stromes von trockener Luft erhitzt. Das austretende Gas musste einen gewogenen Apparat der mit Stücken trocknen Kalis gefüllt war und dann eine mit titrirter Schwefelsäure gefüllte Vorlage passiren, welche etwa entweichendes Ammoniak absorbiren sollte. Die Substanz verlor hierbei, ohne dass Ammoniak entwich, ebenso viel an Gewicht, als in dem Kaliapparat Zunahme gefunden wurde. Der Gewichtsverlust entsprach 4.49 pCt. und bestand demnach nur aus Wasser.

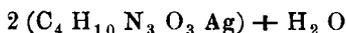
Eine Silberbestimmung der lufttrocknen Substanz ergab 40.49 pCt. Silber.

Ich bin also zu fast genau denselben Resultaten wie Mixer gelangt und die Identität meiner und der Mixer'schen Verbindung wurde noch ferner bestätigt durch Krystallmessungen, die Hr. Prof. Hirschwald auszuführen die Güte hatte.

Mixer stellt für die Verbindung die Formel



auf. Es scheint mir indessen wahrscheinlich zu sein, dass sie in



umgewandelt werden muss, obwohl auch die von mir gefundenen Zahlen besser zu der Mixer'schen als zu meiner Formel passen.

	Gefunden		Formel nach Mixer	Formel nach G.
H ₂ O	3.88	4.49	4.21	3.39
Ag	40.49		40.46	40.75

Man darf aber hierbei nicht ausser Acht lassen, dass bei diesen Analysen kleine Ungenauigkeiten nicht zu vermeiden sind, da sich die Verbindung im Wasserbade schwärzt und in dem vorgelegten Kaliapparat an einzelnen Stellen eine Braunfärbung, die von Aldehydharz herrührte, beobachtet wurde.

Bei dem Valeraldehyd wurde eine dem Aethylidenimid-Silbernitrat entsprechende Verbindung gefunden, welche, ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen, anders als diese dargestellt werden musste. Valeraldehydammoniak wurde in Aether gelöst und hierzu eine sehr starke Silbernitratlösung unter Schütteln hinzugefügt. Das Amylidenimidsilbernitrat fällt hierbei als ein weisser flockiger Körper aus, der vom Aether getrennt im Vacuum leicht zu trocknen ist. Die Verbindung färbt sich jedoch hierbei grau und riecht nach Valeraldehyd. Es gelang auch bei mehrfach wiederholten Versuchen nicht, die Substanz so gereinigt zu erhalten, dass die Zahlen der Analyse für die dem Aethylidenimid-Silbernitrat analog gebildete Formel $C_{10}H_{22}N_3O_3Ag$ genau stimmen, immerhin lassen sie keinen Zweifel, dass diese Formel der Verbindung zu Grunde gelegt werden muss.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{22}N_3O_3Ag$
C	36.9		35.29
H	7.09		6.48
Ag	31.44	31.42	31.76
N	12.03		12.35

Die Eigenschaften des Amylidenimid-Silbernitrats entsprechen denen des Aethylidenimidsilbers, es ist in Wasser, Alkohol, Aether schwer, in Ammoniak leicht löslich; mit Wasser gekocht, scheidet sich ein schöner Silberspiegel aus.

Versuche mit Methylaldehyd zeigten, dass sich hierbei gleichfalls eine analoge Verbindung bildet; doch schwärzt sich dieselbe in Folge

der grossen Reduktionskraft des Methylaldehyds gleich nach dem Ausfällen. Dieser schwarze Niederschlag wurde aus Ammoniak umkrystallisirt und hierbei resultirten schöne weisse Nadeln, die sich als ein Gemisch von ameisensaurem Silber und Methylidenimid-Silbernitrat erwiesen.

Berlin, Organ. Laborat. der kgl. Gewerbe-Akademie.

304. P. Seidler: Ueber Chlornaphtylamin.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Naphtylamin, welches nach der Methode von Roussin durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure dargestellt war, und mehrere Wochen mit dem Gemisch von Zinnchlorür und Salzsäure an der Luft gestanden hatte, zeigte durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge abgeschieden, einen weit über dem des Naphtylamins liegenden Schmelzpunkt. Durch fractionirte Krystallisation aus Benzol gelang es, dasselbe in Naphtylamin und eine zweite Verbindung zu zerlegen, welche bei 98° C. schmolz und sich vermöge ihrer geringeren Löslichkeit in Benzol leicht von beigemischtem Naphtylamin befreien liess. Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether, und krystallisirt in farb- und geruchlosen Nadeln. Sie besitzt basische Eigenschaften und bildet mit Säuren krystallisirbare Salze. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C	67.6 pCt.	67.8 pCt.
H	4.5 -	4.8 -
N	7.8 -	8.1 -
Cl	20.1 -	19.7 - 19.85 -

Die neue Verbindung ist daher Chlornaphtylamin. Diese Auffassung wurde weiter durch ihre Ueberführung in die Acetverbindung, $C_{10}H_6Cl.NH(C_2H_3O)$, bestätigt, welche durch längeres Kochen mit Eisessig am Rückflusskühler erhalten und durch öfteres Umkrystallisiren aus demselben Mittel gereinigt wird. Sie krystallisirt aus Alkohol und Aether, in denen sie leicht löslich ist, in farblosen, bei 184° C. schmelzenden Nadeln. (Gef. 15.91 pCt., 15.87 und 16.04 pCt. Chlor, berechn. 16.1 pCt. Chlor). Bezüglich der Entstehung des Chlornaphtylamins liess sich vermuthen, dass sie auf die Bildung von Zinnchlorid aus dem Zinnchlorür unter Mitwirkung der Luft, und die Reaction des ersteren auf Naphtylamin zurückgeführt werden könnte. Um dies zu entscheiden, wurde der Versuch derart angestellt, dass Naphtylamin mit Zinnchlorid während vier Wochen der Einwirkung der Luft ausgesetzt wurde. In der That zeigte sich dann das Naphtylamin