

Die Versuche, eine Nitrososulphydantoinsäure darzustellen, also einen Körper, der sich zum Nitrososulphydantoin so verhält, wie meine Sulphydantoinsäure <sup>1)</sup> zum Sulphydantoin, haben keine Resultate ergeben; die Säure scheint nicht zu existiren. Als 20 g der gelben Bariumverbindung mit der eben nothwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurden, blieben beim schwefelsauren Baryt braune Körner zurück, während die überstehende, gelbe, schwache Gasentwicklung zeigende Flüssigkeit beim Eindampfen eine braune, nicht einheitliche Masse zurück liess. Da mittlerweile erkannt worden war, dass die Metallverbindungen des Körpers keineswegs den hydantoin-sauren correspondiren, so wurden die Anläufe danach nicht weiter fortgesetzt, da die Wahrscheinlichkeit fehlte, die Säure darzustellen.

Auch Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure gaben kein gut fassbares Resultat; hingegen verläuft die Spaltung mit heissen Basen glatt, und es ist Aussicht vorhanden, durch ein leicht errathbares Mittelglied zu einer Nitrosoessigsäure zu gelangen. Bei dieser Untersuchung hat sich Herr Andreasch vielfach mitbetheiligt.

Graz, im Mai 1879.

### 236. Rudolf Andreasch: Ueber die Zersetzung des ameisensauren Ammoniums in höherer Temperatur.

[Der kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien vorgelegt am 6. März 1879.]

[Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Gelegentlich von Arbeiten in der Harnsäuregruppe sollte die Addition von Blausäure im status nascens versucht werden.

Da nun allgemein angegeben wird, dass sich ameisensaures Ammon in der Hitze in Wasser und Blausäure spaltet, so schien das Erhitzen des betreffenden Körpers mit ameisensaurem Ammon ein passender Weg zu sein, eine Anlagerung von Cyanwasserstoff her- vorzubringen.

Das zu diesem Zwecke erforderliche Ammoniumformiat wurde in der gewöhnlichen Weise aus Oxalsäure und Glycerin und Neutralisation des Destillates mit Ammoniak dargestellt. Es wurde zuerst aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt und war vollkommen rein, wie die nachstehenden Zahlen beweisen:

	Berechnet	Gefunden
NH <sub>4</sub>	28.57 pCt.	28.52 pCt.

Das so erhaltene Salz war schneeweiss und bildete federartige, dem Salmiak sehr ähnliche Krystalle.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. k. Akad. Band 74, II. Abth. April 1877.

Bevor nun zu den eigentlichen Versuchen geschritten wurde, prüfte ich die Angabe von Pelouze <sup>1)</sup>, der wörtlich mittheilt:

„Bei 140° giebt das Salz ein wenig Ammoniak ab und bei 180° zersetzt es sich in Blausäure und Wasser“; und weiter: „Durch Destillation erhält man sehr concentrirte Blausäure, die weniger, als ihr Gewicht Wasser enthält“.

Es wurden nun zu wiederholten Malen in einer kleinen Retorte ungefähr 10 g des Salzes theils im Paraffinbade, theils über freier Flamme auf 180° C. erhitzt. Nachdem das Salz geschmolzen war, trat unter starker Entwicklung von Ammoniak und Kohlenoxyd theilweise Zersetzung ein, wobei eine farblose, ölige Flüssigkeit überdestillirte; die Temperatur stieg bis gegen 220°, wobei sämmtliches Salz zersetzt war, und in der Retorte ein schwach bräunlicher Anflug zurückblieb. Das Destillat reagirte bald alkalisch, bald schwach sauer, blieb mit Silberlösung und Salpetersäure versetzt vollkommen klar, war also frei von Blausäure.

Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung trat Reduction ein.

Auch mit Schwefelammonium abgedunstet, gab das Destillat auf Zusatz von Eisenchlorid eine kaum merkliche Dunklerfärbung.

Durch diese Resultate, die die beinahe vollständige Abwesenheit von Blausäure bewiesen, auf die Unrichtigkeit obiger Angabe aufmerksam gemacht, wurde der Versuch nochmals mit etwa 25 g des reinen Salzes wiederholt und die einzelnen bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Fractionen gesondert aufgefangen.

Das Salz wurde in einer kleinen Retorte mit eingesenktem Thermometer über dem Drahtnetze erhitzt. Es begann bei ungefähr 120° zu schmelzen, bei 155° trat Ammoniakentwicklung auf, und unter langsamen Steigen des Quecksilbers destillirte ein wasserhelles, dünnflüssiges, sehr kleine Tropfen bildendes Liquidum über. Da bei 175° die Flüssigkeit sichtlich dickflüssiger wurde, wechselte man die Vorlage. Bei 190° wurden die Tropfen schwach gelblich, weshalb auch dieser Theil gesondert aufgefangen wurde. Bei 220° war der Inhalt der Retorte unter Rücklassung eines unbedeutenden, bräunlichen Rückstandes verschwunden.

Das erste Destillat zwischen 155° und 175° war wasserhell, dünnflüssig, reagirte stark alkalisch und erwies sich vollkommen blausäurefrei.

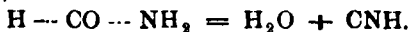
Die zweite Fraction von 175—195° war ebenfalls farblos, etwas dickflüssiger, als die vorige, zeigte eine schwach saure Reaction und gab bei der Prüfung auf Blausäure ebenfalls ein vollständig negatives Resultat.

<sup>1)</sup> Annal. Chem. Pharm. II, 88.

Nur der dritte Theil, der über  $195^{\circ}$  übergang und ein dickflüssigeres, schwach gelb gefärbtes und sauer reagirendes Liquidum bildete, gab mit Silberlösung eine schwache Trübung, die auf Spuren von Cyanwasserstoff hinwies. Beim Erwärmen mit Natronlauge und Eisenoxyduloxylösung und nachherigem Uebersättigen mit Salzsäure färbte sich die Flüssigkeit schwach grün und setzte nach längerem Stehen ein paar Flocken von Berliner Blau ab.

Dass das hauptsächlichste Zersetzungsprodukt des Ammoniumformiates in der Hitze nicht Blausäure, sondern Formamid ist, hat dann später zwar Lorin <sup>1)</sup> nachgewiesen. Derselbe giebt aber doch auch an: „Die zwischen  $180^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  gesammelte Flüssigkeit ist reich an Blausäure, wie dies schon Pelouze nachgewiesen hat, und enthält auch Formamid.“

Auch diese Angabe kann ich auf Grund der vorbeschriebenen Versuche nicht gelten lassen; sie bezieht sich vielleicht auf die trockene Destillation sehr grosser Mengen des ameisensauren Salzes, wobei an einigen Stellen der Retorte Ueberhitzung und damit eine secundäre Reaction eintritt, bei der dann das Formamid weiter zerfallen könnte:



Hat man aber nicht zu grosse Mengen des Salzes und vermeidet man Ueberhitzung, so tritt, wie ich gezeigt habe, die Spaltung bis zur Blausäurebildung nicht, oder doch nur zuletzt in kleinen Spuren ein.

Dies hervorzuheben, ist der Zweck vorliegender Notiz, da in fast allen gangbaren Hand- und Lehrbüchern bei der Beschreibung des Ammoniumformiates ganz kurz und bündig angegeben wird: „Beim Erhitzen auf  $180^{\circ}$  zerfällt das Salz in Cyanwasserstoff und Wasser“ <sup>2)</sup>, und der Process so hingestellt wird, als wäre die Blausäure das Hauptprodukt der Zersetzung, und als verlief diese selbst glatt nach der Gleichung:  $\text{H} \cdots \text{CO ONH}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CNH}$ .

Es verhält sich im Gegentheil das ameisensaure Ammonium in der Hitze analog den Ammonsalzen der andern fetten Säuren, und es wäre an der Zeit, dass die obige unrichtige Angabe über sein Verhalten gestrichen würde.

Graz, am 20. Februar 1879.

### 237. C. Böttinger: Ueber eine neue Base $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$ .

[Mitgetheilt aus d. chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Ich sehe mich veranlasst, das Nachfolgende über eine Base  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , welche ich als Reactionsprodukt der Einwirkung von Benzalchlorid auf Anilin erhalten habe, mitzutheilen, da meine

<sup>1)</sup> Compt. rend. LIX, p. 51. Journ. pr. Chem. XCIV, p. 63.

<sup>2)</sup> Z. B. Neues Handwörterb. I, p. 370. Kolbe's ausführl. Lehrb. I, p. 580.