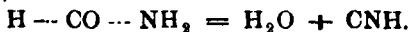


Nur der dritte Theil, der über 195° übergang und ein dickflüssigeres, schwach gelb gefärbtes und sauer reagirendes Liquidum bildete, gab mit Silberlösung eine schwache Trübung, die auf Spuren von Cyanwasserstoff hinwies. Beim Erwärmen mit Natronlauge und Eisenoxyduloxylösung und nachherigem Uebersättigen 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 ¹⁾ nachgewiesen. Derselbe giebt aber doch auch an: „Die zwischen 180° und 200° 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° zerfällt das Salz in Cyanwasserstoff und Wasser“ ²⁾, 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

¹⁾ Compt. rend. LIX, p. 51. Journ. pr. Chem. XCIV, p. 63.

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

früheren Angaben über diesen Körper, zu dessen Darstellung mich Studien über das Rosanilin¹⁾ geleitet hatten, zu Missverständnissen Veranlassung geben könnten. In der ersten Mittheilung²⁾ bemerkte ich nämlich, dass sich der Schmelzpunkt der Base nur schwer bestimmen lasse, denn dieselbe sinterte bei 62^o zusammen und schmolz gegen 67^o; nach der zweiten Mittheilung³⁾ soll die Base aus wasserfreiem Aether in schönen, bei 124—125^o schmelzenden Krystallen erhalten werden können. Ich würde diese so sehr von einander abweichenden Angaben nicht so ohne Weiteres veröffentlicht haben, wenn mir nicht zu jener Zeit die Gelegenheit gefehlt hätte, die Frage durch Anstellen von Versuchen endgültig zu lösen.

Ich bereitete die Base in grösseren Mengen unter Anwendung des früher erwähnten Verhältnisses bezüglich der Componenten, in geräumigen, offenen Kochkolben, welche in kaltes Wasser eingestellt wurden. Benzalchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Anilin kaum ein, fügt man aber zu der Mischung eine Messerspitze Zinkstaub, so erfolgt nach einiger Zeit eine spontane, äusserst energische Reaction, wobei die Masse stark steigt und sich färbt.

Das Produkt wurde in ziemlich concentrirter Salzsäure aufgenommen, der Lösung alsdann Wasser zugesetzt, wodurch ein teigiges, dunkel gefärbtes Harz ausgeschieden, welches durch Filtriren entfernt wurde. Das Harz wurde nochmals mit Salzsäure ausgezogen, die wässerigen, sauren Auszüge wurden vereinigt und mit Ammoniak versetzt, worauf die Base als eine zusammengebackene, weisse Masse ausfiel. Nach dem Erwärmen der Flüssigkeit sammelte sich die Base als halbflüssiger Teig auf dem Boden des Gefässes und konnte von der überstehenden Flüssigkeit durch Decantiren getrennt werden. Sie wurde zunächst anhaltend mit warmem Wasser gewaschen, hierauf abgekühlt, wobei sie erstarrte, gepulvert, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser bis zum Entfernen des Salmiaks gewaschen. Alsdann wurde die in eine Porzellanschale gebrachte Base durch Erwärmen auf dem Wasserbade getrocknet. Das Wasser schmolz aus und konnte abgossen, resp. in Filtrirpapier aufgesaugt werden. Dennoch hielt die Base hartnäckig Feuchtigkeit zurück. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in Benzol aufgelöst. Die Base bildet nämlich mit Benzol eine in letzterem schwer lösliche Doppelverbindung, verhält sich also wie Triphenylmethan⁴⁾. Die Benzolverbindung

1) C₂₀ H₁₉ N₂.

2) Diese Ber. XI, 276. Eingel. 9. Januar 1878.

3) Diese Ber. XI, 840.

4) Die HH. E. und O. Fischer stellen am Schlusse ihrer Abhandlung „Ueber Rosanilin“ die Bildungsweisen dieses Kohlenwasserstoffs zusammen. Der Vollständigkeit wegen theile ich mit, dass kleine Mengen dieses Körpers auch entstehen, wenn Benzalchlorid mit Benzol und etwas Zinkstaub erwärmt werden. Diese Thatsache fand ich bereits im Januar 1878.

konnte indessen nur durch fortgesetztes Umkrystallisiren in ganz reinem und farblosen Zustand gewonnen werden.

100 g Benzalchlorid lieferten gegen 25 g der reinen Verbindung. Die Krystalle bilden Prismen, welche sich in der Form eines in der Mitte der Dreiecksseiten gefurchten, ausgezackten Bajonnettes, dessen spitzer Winkel ca. 20° beträgt, gruppiren, sind durchsichtig, verwittern aber beim Liegen an der Luft etwas. Die reine Verbindung schmilzt bei $104\text{--}105^{\circ}$ unter Aufschäumen. Die Hauptmenge meiner Substanz, welche zwar schön krystallisirte, behielt einen gelben Stich, der nur schwierig entfernt werden konnte und schmolz bei $96\text{--}98^{\circ}$.

Hr. F. Mann hat einige Benzolbestimmungen dieses letzteren Körpers ausgeführt und mir darüber Folgendes mitgetheilt.

0.5755 g Substanz verloren bei 150° an Gewicht 0.1199 g = 20.84 pCt.
0.7078 g - - - - - 100° - - - 0.1367 g = 19.30 -

im Kohlensäurestrom

0.5376 g Substanz verloren bei 105° an Gewicht 0.1191 g = 20.00 pCt.
im Kohlensäurestrom

Die Analyse der ganz reinen Verbindung, welche nach flüchtigem Abtrocknen an der Luft, eine Stunde in den Exsiccator gestellt wurde, lieferte mir folgende Resultate:

0.6724 g Substanz verloren bei 150° im langsamen Luftstrom 0.1522 g an Gewicht = 22.64 pCt.

In allen Fällen besass der Rückstand eine leicht bräunliche Färbung und war vollkommen durchsichtig.

Die reine Benzolverbindung wurde analysirt. Ich erhielt bei der Bestimmung folgende Resultate:

0.2185 g Subst. lieferten $0.6796\text{ g CO}_2 = 0.18535\text{ g C} = 84.83\text{ pCt. C}$
 $0.1409\text{ g H}_2\text{O} = 0.01565\text{ g H} = 7.16 - \text{H};$

0.2102 g Subst. lieferten $0.1328\text{ g H}_2\text{O} = 0.01475\text{ g H} = 7.02 - \text{H}.$

Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$; $\text{C}_6\text{H}_6 = 22.13\text{ pCt.}$
 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$; $\text{C} = 85.22\text{ pCt. H} = 6.82\text{ pCt.}$

Als die Benzolverbindung mit verdünnter Salzsäure erwärmt wurde, löste sie sich unter Abscheidung von allmählig entweichendem Benzol zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Ein Fichtenspan, welcher in diese Lösung eingetaucht, alsdann einige Male durch die Luft geschwenkt wurde, färbte sich während des Trocknens an den benetzt gewesen Stellen intensiv gelb. Für die Base ist diese Reaction ungemain charakteristisch.

Der Schmelzpunkt der zunächst sinternden Base liess sich, wie ich bereits früher erwähnte, nur ungemain schwierig erkennen. Diese Erscheinung scheint auf die Eigenschaft derselben, Wasser zurückzuhalten, zurückgeführt werden zu müssen. In der That entwickelte selbst die exsiccatorrockene Substanz beim Erwärmen etwas Wasser,

wie an dem Beschlag, der sich in den obern Theilen des Schmelzröhrchens bildete, ersehen werden konnte. Diese Erscheinung wurde beim Erwärmen grösserer Mengen der Base noch deutlicher wahrgenommen. Die Wassermenge war gering. Auch jetzt vermag ich den wahren Schmelzpunkt der Base nicht so genau anzugeben, wie ich gerne möchte. Derselbe scheint um 75° zu liegen, bei 78° ist die Base vollkommen flüssig.

Wie ich bereits früher erwähnt habe, konnte die Base durch Erhitzen mit Quecksilberchlorid in einen wahren Earbstoff übergeführt werden.

Dasselbe war der Fall, als die Base oder ihre Benzolverbindung mit Arsensäure erhitzt wurde.

Im ersteren Fall entstand zunächst eine klare Lösung, welche sich beim Erwärmen roth färbte; endlich erfolgte die Farbstoffbildung unter energischer Reaction. Der Rohfarbstoff ist rothviolett, die verdünnten Lösungen derselben sind von rother Farbe.

Durch Oxydation (wahrscheinlich können noch andere Oxydationsmittel angewendet werden) verwandelt sich also die Base in Farbstoff. Nach dem Gesagten lässt sich die von mir beobachtete Farbstoffbildung nicht zurückführen auf eine Verunreinigung des verwendeten Benzalchlorids durch Benzotrichlorid, wie dies von O. Döbner¹⁾ scheint angenommen worden zu sein.

Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unterlassen zu bemerken, dass meine frühere Angabe, salpetrige Säure wirkte auf die Base nicht ein, zwar richtig war für die Bedingungen, unter welchen ich damals arbeitete, jedoch kaum allgemein gültig sein dürfte. —

Es bleibt noch übrig, mit einigen Worten der Substanz zu gedenken, welche ich in meiner zweiten Schrift erwähnte. Diesen Körper habe ich bei meinen neueren Versuchen nicht wieder erhalten. Früher hatte ich denselben mit Hilfe von Aether von sehr grossen Mengen nicht krystallisirender Substanz getrennt. Da der Körper beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid Farbstoff lieferte, glaubte ich denselben für die reine Base entsprechen zu müssen, um so mehr, als ich bei einer Analyse dahin zielende Werthe erhalten hatte:

0.1871 g Substanz lieferten 0.5656 g CO_2 , entspr. 0.15425 g C = 82.65 pCt. C.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1236. In diesen Berichten XI, 840 gedachte ich auch der Reaction, welche sich zwischen Benzalchlorid und Dimethylanilin abspielt. Als Nebenprodukt derselben beobachtete ich das Auftreten einer grünen Farbe, hob aber diese Erscheinung nicht besonders hervor, sondern bemerkte am Schlusse des Aufsatzes „in den andern Fällen entstehen mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeiten“. Sowohl den Hrn. Fischer als auch Hrn. Döbner scheint diese Stelle entgangen zu sein.

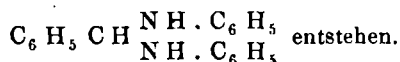
0.1871 g Substanz lieferten 0.1175 g H_2O entspr. 0.01305 g H = 6.98 pCt. H.

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2$: C = 83.21 pCt. H = 6.57 pCt.

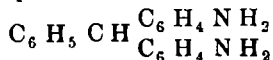
Nachdem ich jetzt die Verschiedenheit der beiden Körper mit Sicherheit dargethan zu haben glaube, möchte ich eine Vermuthung über deren Natur äussern. Der letzterwähnte Körper entstand nur einmal und auch da nur in kleinen Mengen. Bei der Reaction zwischen Benzalchlorid und Anilin wird Salzsäure gebildet.

Man weiss, dass Hydrazobenzol durch Säuren leicht in Benzidin umgewandelt wird.

Ein solcher Vorgang kann auch bei der von mir beschriebenen Reaction eine Rolle spielen. Aus Benzalchlorid und Anilin sollte zunächst der Körper



Die grossen Mengen Salzsäure, welche bei der Reaction erzeugt werden, fordern ein Gegengewicht. Dieses wird hervorgerufen, indem die Amidogruppen in bekannter Weise in die mit stärker basischen Eigenschaften ausgestatteten Phenylenamidogruppen umgewandelt werden. Als Reactionsprodukt tritt also die wirkliche Base



auf. Auch die beobachteten Schmelzpunkte sprechen für die Richtigkeit dieser Ansicht.

Braunschweig, 12. Mai 1879.

238. E. v. Sommaruga: Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Chinone.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die bisherigen Ergebnisse meiner Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin stehen mit der Formel dieses Körpers, wie dieselbe sich aus der von Shadwell und Claisen bekannt gemachten, schönen Synthese des Isatins¹⁾ ergibt, insoweit es sich um die von mir als Diamidoisatin und Imidoisatin bezeichneten Substanzen handelt, in sehr einfachem Zusammenhange.

Wird die Formel des Isatins zu $C_{16}H_{10}N_2O_4$ angenommen, so mit die aus der Synthese sich ergebende verdoppelt — die Gründe hierfür habe ich schon bei andern Gelegenheiten erörtert, und hoffe

¹⁾ Diese Berichte XII, 350.