

11. Durch aktiven Sauerstoff (am positiven Pol der Kette) büsst Wasserstoffpalladium seine Fähigkeit, mit Sauerstoffgas Wasserstoffhyperoxyd zu bilden, ein. Die Bildung dieses Hyperoxyds wird durch aktiven Sauerstoff nicht, wie man bisher annahm, verursacht, sondern verhindert.

Breslau, Privatlaboratorium. September 1882.

**462. G. Tobias: Ueber die Bildung und Zersetzung des Formanilids und anderer formylirter Amine der aromatischen Reihe.**

(Eingegangen am 4. September.)

Die Arbeit des Hrn. Menshutkin »über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids« in Nr. 12 dieser Berichte veranlasst mich, einige, grösstentheils bereits ältere Erfahrungen über Bildung und Zersetzung des Formanilids und einiger analoger Substanzen mitzutheilen.

Das Formanilid wurde von Gerhardt<sup>1)</sup> aus dem beim Destilliren von oxalsaurem Anilin gewonnenen Produkt, von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> durch Destillation von saurem oxalsaurem Anilin, auch durch Digestion von Ameisenäther mit Anilin<sup>3)</sup> erhalten. Dass concentrirte Ameisensäure gerade wie Essigsäure Anilidbildung bewirkt, findet man zwar für das Formanilid in den Lehr- und Handbüchern nicht angegeben, darf aber wol als bekannt gelten. Die folgenden Versuche beziehen sich nur auf Formanilidbildung mittelst Ameisensäure.

Es war nicht meine Aufgabe, die Reaktionsgeschwindigkeit von Anilin und Ameisensäure genau festzustellen und ich führe den folgenden Versuch zunächst nur an, um ganz im Allgemeinen zu zeigen, um wieviel schneller und vollständiger als mit Essigsäure unter denselben Bedingungen die Anilidbildung mit Ameisensäure erfolgt.

30 g Anilin (1 Molekül) wurden mit 16.8 g 90procentiger Ameisensäure (1 Molekül) 15 Minuten am aufsteigenden Kühler gekocht, dann mit etwa 80 ccm Wasser versetzt und abgekühlt. Das abgeschiedene Oel wog 37 g; dasselbe gab zwar beim Erhitzen gegen 4 g Wasser ab, dagegen enthält die wässrige Lösung noch erhebliche Mengen Formanilid, so dass man annehmen kann, dass in dem vorliegenden Falle mindestens 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Formanilid gebildet wurden. 100 procentige Essigsäure würde nach Menshutkin in

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 60, 310.

<sup>2)</sup> Berl. Akad. Ber., Nov. 1866; Ann. 142, 121.

<sup>3)</sup> Berl. Akad. Ber. 1865, 659.

derselben Zeit nur etwa 35 pCt. der theoretischen Ausbeute an Acetanilid geliefert haben.

Aus obigem Versuche geht schon hervor, dass die Reaktionsgrenze bei der Formanilidbildung bedeutend höher liegen muss, als beim Acetanilid. Im Gegensatz zur Essigsäure vermag Ameisensäure auch in verdünnter wässriger Lösung bei Gegenwart der äquivalenten Menge Anilin Anilidbildung zu bewirken, wie nachfolgender Versuch zeigt. 16 g Anilin wurden in 50 g 16.3 pCt. Ameisensäure gelöst, die klare Lösung 3 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Oel wog 18.9 g; nach weiterem zweistündigem Kochen der überstehenden Lösung wurde noch 1.7 g, in Summa 20.6 g, gewonnen. Die wässrige Lösung enthielt noch ameisenensaures Anilin, denn sie wurde auf Zusatz verdünnter Natronlauge getrübt, aber auch Formanilid, dessen Natronsalz auf Zusatz concentrirter Natronlauge gefällt wird. Das Formanilid bleibt bekanntlich zuweilen lange flüssig, oft aber, namentlich in Winterkälte, erstarrt es schon unter Wasser zur kompakten Krystallmasse und wächst in langen Nadeln in die überstehende wässrige Lösung hinein. Die aus Aether umkrystallisirte Substanz schmolz bei 46°. Zur Kohlenwasserstoffbestimmung diente ein destillirtes und erstarrtes Produkt, das durch Absaugen auf Porzellan in schneeweissen, kleinen Nadelchen erhalten wurde. 0.3022 g Substanz gaben 0.1652 Wasser und 0.7676 Kohlensäure.

	$C_6H_5NHCOH$	Gefunden
	verlangt	
H	5.78	6.07 pCt.
C	69.42	69.27 »

Ueberschüssige Mineralsäuren spalten das Formanilid beim Erwärmen bekanntlich leicht in Anilin und Ameisensäure, ihre Gegenwart verhindert deshalb die Bildung des Formanilids. Geringe Säuremengen scheinen keinen wesentlichen Einfluss zu haben; so gaben 16 g Anilin und 50 g 16.3procentiger Ameisensäure mit 5 Tropfen mässig concentrirter Salzsäure nach  $\frac{5}{4}$  stündigem Kochen 17.8 g rohes Formanilid. Eine grössere Menge Essigsäure scheint ebenfalls die Formanilidbildung nicht zu beeinträchtigen. 50 g 15procentiger Essigsäure, 10 g 90procentiger Ameisensäure und 16 g Anilin lieferten nach 2stündigem Kochen 20 g Rohöl, das aber etwas Essigsäure gelöst enthielt und in Folge dessen schwierig zum Erstarren zu bringen war<sup>1)</sup>. Ebenso nimmt das Formanilid bei überschüssig vorhandener Ameisensäure, welche allerdings die Anilidbildung wesentlich beschleunigt, auch diese

<sup>1)</sup> Dass unter diesen Bedingungen die Essigsäure Anilidbildung veranlasst, ist nach den Versuchen des Hrn. Menschutkin nicht wahrscheinlich.

Säure aus der wässrigen Lösung auf und ist dies oft mit die Ursache des langsamen Erstarrens.

Die Grenze der Formanilidbildung vermag ich genau noch nicht anzugeben, ihre Bestimmung lag auch ursprünglich garnicht in meiner Absicht; Versuche jedoch, die ich neuerdings im Hinblick auf eine mögliche Trennung von Essig- und Ameisensäure anstellte, vermögen einige bezügliche Anhaltspunkte zu bieten. Abgewogene Mengen Anilin wurden mit der äquivalenten Menge Ameisensäure von verschiedenem, aber bekanntem Gehalt entsprechende Zeit in zugeschmolzenen Röhren im siedenden Wasserbade erwärmt, dann nach der von Hrn. Menschutkin angegebenen Methode durch Natron mit Phenolphthaleïn als Indikator das unveränderte Anilinformiat bestimmt. 15.7 procentige Ameisensäure gab so nach 4 Stunden 79.3 pCt. der theoretischen Ausbeute an Anilid, es blieb also etwa 3.8 pCt. des vorhandenen Wassers an Ameisensäure als ameisen-saures Anilin in Lösung; 86.4 procentige Säure nach 4 Stunden 97 pCt. der theoretischen Ausbeute, in Lösung etwa 5 procentige Säure; 14.6 procentige Säure nach 20 Stunden 2.9 procentige Lösung; 7.3 procentige Säure nach 14 Stunden 2.2 procentige Lösung; 3.3 procentige Säure nach 7 Stunden 1.5 procentige Lösung, nach 14 Stunden 1.4 procentige Lösung; nach 21 Stunden dsgl., nach 35 Stunden dsgl.; 1.07 procentige Säure nach 10 Stunden 0.79 procentige Lösung.

Die Wassermenge ist jedenfalls auch bei der Formanilidbildung noch von Einfluss. Formanilid wird durch Wasser bei höherer Temperatur zersetzt. Von je 0.5 g Formanilid, mit 25 und 32 ccm Wasser 7 Stunden auf 140—150° erhitzt, wurden 72 bzw. 75 pCt. in ameisen-saures Anilin gespalten. Bei 100°, der Versuchstemperatur, ist die Zersetzung durch Wasser geringer. Von 0.5052 g Formanilid wurden durch 40 ccm Wasser nach 10 Stunden 28.6 pCt. zersetzt oder in Lösung befanden sich 0.13 pCt. Ameisensäure als Anilinformiat<sup>1)</sup>. Wäre jedoch die Verdünnung durch Wasser allein massgebend, so hätten obige Versuche, die allerdings noch auf eine längere Zeitdauer sich erstrecken müssten, zu Lösungen von Anilinformiat von wenigstens annähernd gleicher Concentration führen müssen. So scheint aber auch die Menge des bereits entstandenen Formanilids dessen Neubildung zu beeinträchtigen.

Aus obigen Daten kann man übrigens schliessen, dass für 1 Molekül absoluter Ameisensäure und 1 Molekül Anilin die Reaktionsgrenze bei etwa 98 liegen wird. Von absoluter Ameisensäure wird man nur weniger Procente über die theoretische Menge, von 3 procentiger Säure erst 2 Moleküle bedürfen, um eine vollständige Umsetzung des Anilins

<sup>1)</sup> In dem letzten Heft dieser Berichte bestreitet Hr. L. Meyer die von Hrn. Menschutkin gefundene Zersetzbarkeit des Acetanilids durch Wasser.

zu erzielen. Bei Anwendung 3 procentiger Säure scheidet sich das gebildete Formanilid zum Theil noch als Oel aus der erkalteten Lösung ab.

Die Formylverbindungen des *o*- und *p*-Toluidins entstehen auf gleiche Weise wie das Formanilid; in Folge ihrer geringeren Löslichkeit in heissem Wasser scheiden sie sich jedoch zum grössten Theil bereits während des Kochens ab.

**Formoorthotoluid.** 20 g *o*-Toluidin und 60 g 16.3 pCt. Ameisensäure gaben nach  $\frac{5}{4}$ stündigem Kochen 21, nach weiterem 1stündigem Kochen noch 2 g Rohöl, das noch 2 g Wasser enthielt. Ein Theil wurde destillirt; das grösstentheils zwischen 280—290° übergehende Destillat erstarrte zur blättrigen Krystallmasse, die abgepresst, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Aether umkrystallisirt wurde. Man erhält so weisse glänzende Blättchen, die bei 58° schmelzen. Durch Zusatz eines Kryställchens der Substanz wurde auch das direkt erhaltene Produkt fest. Hr. Ladenburg<sup>1)</sup> hat diese Verbindung mit concentrirter Ameisensäure bereits erhalten und giebt den Schmelzpunkt zu 56.5—57.5° an. 0.2992 g der Substanz gaben bei der Verbrennung 0.1884 Wasser und 0.7768 Kohlensäure.

$C_6H_4CH_3NHCOH$	Gefunden
verlangt	
H 6.66	6.96 pCt.
C 71.11	70.80 »

**Formoparatoluid.** 20 g Paratoluidin und 60 g 16.3 procentiger Ameisensäure gaben nach 1stündigem Kochen 22 g, nach weiteren 2 Stunden noch 1.5 g Rohprodukt, das leicht schon unter der wässrigen Flüssigkeit zur Krystallmasse erstarrt und wie das Formanilid in Nadeln in die wässrige Lösung hineinwächst. In derselben Weise wie die Orthoverbindung gereinigt, wurde es in mehr kompakten Krystallen erhalten, die bei 52°, also bedeutend niedriger als die Orthoverbindung schmelzen. Der Analyse nach scheint noch eine geringe Menge einer kohlenstoffreicheren Substanz der Verbindung anzuhafte. 0.2710 g gaben 0.1763 Wasser und 0.711 Kohlensäure; 0.2808 g = 0.1706 Wasser und 0.7362 Kohlensäure.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
H 6.66	7.22	6.75 pCt.
C 71.11	71.55	71.50 »

Die Naphtylamine werden beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Ameisensäure ebenfalls leicht in die Formylverbindungen übergeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1129.

Formyl- $\alpha$ -Naphthylamin (Naphthylformamid). 4 g  $\alpha$ -Naphthylamin wurden mit 25 g 16.3 procentiger Ameisensäure  $\frac{1}{2}$  Stunde am aufsteigenden Kühler gekocht. Obwohl sich das Naphthylamin in der verdünnten Ameisensäure wenig löst, schien die Umwandlung nach der angegebenen Zeit doch ziemlich vollständig zu sein, denn der Naphthylamingeruch war nur wenig wahrnehmbar. Das Reaktionsprodukt wurde erst in viel siedend heissem Wasser gelöst und beim Erkalten in schwach röthlichen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Petroleumäther rein weiss werden und bei  $138.5^{\circ}$  schmelzen.

Formyl- $\beta$ -Naphthylamin. 3.2 g  $\beta$ -Naphthylamin und 25 g 16.3 pCt. Ameisensäure wurden 10 Minuten aufgekocht, das Produkt mehrmals mit viel Wasser ausgekocht, das nach dem Erkalten Abgeschiedene in Benzol gelöst und durch Petroleumäther gefällt. Die so aus den einzelnen wässrigen Auszügen dargestellten, ihrem Aussehen nach gleichen glänzenden kleinen Blättchen schmolzen sämmtlich bei  $128^{\circ}$ . Hr. Cosiner<sup>1)</sup> hat das Formyl- $\beta$ -naphthylamin mittelst Ameisenäther dargestellt und giebt den Schmelzpunkt zu  $120^{\circ}$  an. Die Analyse ergab die Reinheit der Substanz. 0.2929 g gaben 0.1533 Wasser und 0.8280 Kohlensäure; 0.332 g 23.6 ccm N bei  $752$  B und  $18.5^{\circ}$  C.

	Berechnet	Gefunden
C	77.19	77.09 pCt.
H	5.26	5.88 »
N	8.18	8.10 »

Diformyl-*m*-Phenylendiamin. Zur Prüfung, ob auch mehrere Amidgruppen gleichzeitig mit derselben Leichtigkeit durch Ameisensäure in verdünnter wässriger Lösung zu formyliren seien, wurde *m*-Phenylendiamin (4.2 g) mit etwas mehr als 2 Molekülen Ameisensäure (30 g 16.3 procentiger Säure)  $1\frac{1}{2}$  Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. Nach dem Erkalten erfolgte zunächst keine Abcheidung, erst nach dem Einengen der Flüssigkeit auf  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  ihres ursprünglichen Volumens setzten sich kleine braune, glänzende Krystalle in Krusten ab, die zweimal aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle, dann aus Alkohol umkrystallisirt, fast weisse, stark lichtbrechende, kleine Krystalle vom Schmelzpunkt  $155^{\circ}$  lieferten. Die Verbindung ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich, in kaltem Alkohol ebenfalls schwer, in heissem leichter löslich. Die Substanz ist nicht etwa das ameisensaure Salz des Phenylendiamins, denn sie giebt mit salpetrigsaurem Alkali in saurer Lösung nicht die geringste Färbung; sie enthält überhaupt keine un-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 58.

veränderte Amidogruppe mehr, denn die salpetrige Lösung giebt mit Phenolen in alkalischer Lösung keine Azofarbstoffe<sup>1)</sup>. Nach gelindem Erwärmen mit Salzsäure zeigt die geringste Menge der Substanz deutlich die Griess'sche Reaction mit salpetriger Säure. Vermuthlich waren demnach beide Amidogruppen formylirt worden. Die Analyse bestätigte diese Annahme. 0.2896 g gaben 0.1368 H<sub>2</sub>O und 0.6236 CO<sub>2</sub>; 0.2770 g 40 ccm N bei 769 B und 20° C.

C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH.CO.H) <sub>2</sub> verlangt	Gefunden
H 4.87	5.24 pCt.
C 58.53	58.72 »
N 17.07	17.10 »

Die Verbindung scheint noch nicht rein dargestellt worden zu sein. Klusemann<sup>2)</sup> erhielt bei der Einwirkung von Oxalsäure auf *m*-Phenylendiamin keine Formylverbindung; eine solche schien bei Einwirkung concentrirter Ameisensäure zu entstehen. Eigenschaften der Verbindung sind nicht angegeben. E. Wundt<sup>3)</sup> hat *m*-Phenylendiamin mit concentrirter Ameisensäure erhitzt, dann destillirt, wobei unter Kohlenoxydentwicklung Phenylendiamin regenerirt wurde.

*o*-Phenylendiamin stand mir leider nicht zur Verfügung; vermuthlich wird dasselbe auch mit verdünnter Ameisensäure das von Hrn. Ladenburg mit concentrirter Säure erhaltene Condensationsprodukt liefern.

Das Formanilid war seiner Zeit von mir zunächst zu dem Zweck dargestellt worden, die von Hrn. A. W. Hofmann<sup>4)</sup> vor Jahren angegebene Ueberführung des (aus oxalsaurem Anilin erhaltenen) Formanilids in Benzonitril durch Destillation mit concentrirter Salzsäure, möglichst zu einer Darstellung der Benzoësäure auszubilden. Wie erwähnt, wird aber das Formanilid schon beim Erwärmen mit starken Mineralsäuren in Anilin und Ameisensäure gespalten. Eine solche Zersetzbarkeit (durch verdünnte Schwefelsäure) hat Hr. Ladenburg<sup>5)</sup> bereits bei dem mit concentrirter Ameisensäure bereiteten Formorthotoluid im Gegensatz zu dem mittelst Oxalsäure erhaltenen Isoformorthotoluid beobachtet, das bei gleicher empirischer Zusammensetzung allerdings einen bedeutend höheren Schmelzpunkt besitzt. Ich habe

<sup>1)</sup> Eine recht empfindliche Reaction, ob noch freie Amidogruppen bezw. Salze aromatischer Amine vorhanden sind, ist auch die Gelbfärbung von Holzstoff resp. des gewöhnlichen Filtrirpapiers; die wässrigen Lösungen der reinen Formylverbindungen geben diese Färbung nicht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1263.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 828.

<sup>4)</sup> Berl. Akad. Ber. 1866, Ann. 142, 121.

<sup>5)</sup> A. a. O.

nicht weiter geprüft, ob ähnliche Unterschiede auch zwischen dem aus Oxalsäure und Anilin erhaltenen Rohprodukte, das Hr. Hofmann anwendete und welches einen Theil des Benzonitrils ja bereits fertig gebildet enthält und dem mittelst Ameisensäure oder von Hrn. Hofmann selbst mittelst Ameisenäther erhaltenen Formanilid existiren, sondern mich damals nur bemüht, die erwähnte, unter Wasseranlagerung vor sich gehende Spaltung durch Anwendung wasserfreier Salzsäure zu verhindern. Es konnte so höchstens die Hälfte des Formanilids in der angeführten Weise gespalten werden, während die andere Hälfte Benzonitril bilden musste, möglicher Weise konnte auch eine directe Umlagerung in Benzamid eintreten. Die Reaktion verläuft jedoch in ganz anderer Richtung.

Leitet man trocknes Salzsäuregas durch Formanilid, welches im siedenden Wasserbade oder Chlorcalciumbade erwärmt wird, so erstarrt die Masse allmählich, löst sich dann in der genügenden Menge Wasser beim gelinden Erwärmen klar auf und giebt auf Alkalizusatz eine feste Base, die, durch scharfes Abpressen von dem beigemengten Anilin befreit und aus Benzol umkrystallisirt, in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt  $137^{\circ}$  erhalten wurde. Dieselbe stimmt in ihren Eigenschaften mit dem zuerst von A. W. Hofmann, dann auch von anderen Forschern auf verschiedene Weise aus Formanilid und Anilin erhaltenen Methenyldiphenyldiamin vollständig überein. Die Reaktion verläuft demnach ganz analog der Strecker'schen Bildung des Acetdiamins aus Acetamid. Direkt von diesem allgemeineren Gesichtspunkte ausgehend, hat Hr. Wallach<sup>1)</sup> inzwischen ebenfalls diese Reaktion aufgefunden, auf die Gewinnung analoger Basen ausgedehnt und ihr durch Anwendung salzsauren Anilins statt wasserfreier Salzsäure eine zweckmässigere Form gegeben. Ich selbst wollte die Reaktion nur im Zusammenhange mit den obigen Versuchen veröffentlichen und möchte hier nur noch hinzufügen, dass — für das Formanilid wenigstens — bei der Anwendung freier Salzsäure die Reaktion auf die von Hrn. Wallach sehr zweckmässig gewählte Modifikation hinausläuft. Absorbirt man nämlich die überschüssig eingeleitete Salzsäure, so bemerkt man während der ganzen Dauer der Einwirkung eine stete Gasentwicklung. Das Gas brennt mit blauer Flamme und wird von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbirt. Ein Theil des Formanilids wird also durch die Salzsäure unter Kohlenoxydentwicklung direkt in salzsaures Anilin verwandelt, das dann erst auf weiteres Formanilid einwirkt. Durch die Wasserbildung bei der Reaktion wird unter dem Einfluss der Salzsäure ein grosser Theil des Formanilids direkt gespalten. Salzsaures Anilin wirkt, wie ich mich neuerdings überzeugete, schon auf dem Wasserbade auf Formanilid ein, zur voll-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 208.

ständigeren Umsetzung muss man jedoch, wie Hr. Wallach angiebt, höher erhitzen; Kohlenoxydentwicklung ist dann auch hierbei nicht zu vermeiden.

Zur Trennung der Methenylbase vom Anilin extrahirte ich später, wie es schon Hofmann bei der Darstellung aus Anilin und Chloroform gethan, das Reaktionsprodukt mit wenig Wasser, wobei das salzsaure Salz der Base zurückbleibt. Das Filtrat liefert auf Zusatz von Salzsäure nach einiger Zeit noch eine gewisse Menge desselben Salzes als ein Haufwerk feiner seidenglänzender Nadeln, die in Salzsäure weit schwerer löslich sind als salzsaures Anilin. Am besten würde man demnach das Reaktionsprodukt mit kalter, mässig starker Salzsäure vom salzsauren Anilin befreien.

Das Diphenylformamidin spaltet sich übrigens mit derselben Leichtigkeit, mit welcher es aus Anilin und Formanilid erhalten wird, wieder in diese Componenten. Bei einem Versuch, dasselbe aus 85 procentigem Weingeist zu krystallisiren, wobei längere Zeit erwärmt wurde, hinterblieb schliesslich ein Oel, das sich nur zum Theil in kalter verdünnter Salzsäure löste. Die Lösung enthielt Anilin, das rückständige Oel gab mit concentrirter Natronlauge das charakteristische Formanilidnatrium. Erwärmen wässriger Lösungen der Base wird demnach bei ihrer Darstellung möglichst zu vermeiden sein.

Weith <sup>1)</sup>, der das Methenyldiphenyldiamin aus Isocyanphenyl und Anilin, sowie aus Ameisensäure und Anilin erhielt, führt bereits an, dass die Methenylbase sich beim Erhitzen in Anilin und Isocyanphenyl spalte, welches letztere sich zum Theil in Benzonitril umlagert. Diese Umlagerung muss durch die Gegenwart von Salzsäure begünstigt werden und in der That geben auch kleine Mengen des salzsauren Salzes der Base, schnell erhitzt, sehr deutlich den Benzonitrilgeruch; erhebliche Mengen Benzonitril konnte ich jedoch weder aus diesem Salze noch durch directes höheres Erhitzen von Formanilid in Salzsäuregas erhalten.

Das Natriumsalz des Formanilids erhielt Hr. A. W. Hofmann <sup>2)</sup> auf Zusatz concentrirter Natronlauge zur wässrigen Lösung des Formanilids in krystallinischer Form. Schnell abgepresst, entsprach dessen Natriumgehalt der Formel  $C_6H_5NNaCOH$ .

Ich fand, dass dieses Salz wie diejenigen der entsprechenden *o*- und *p*-Toluidinverbindungen in Alkohol sehr schwer löslich ist; diese Salze scheiden sich in schönen, glänzenden Blättchen ab, wenn man eine alkoholische Lösung der betreffenden Anilide mit einer eben-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 454.

<sup>2)</sup> Berl. Akad. Ber. 1865, 659.



solchen der gerade zur Salzbildung ausreichenden Menge Natron versetzt. Man filtrirt durch Leinwand und trocknet dann schnell auf Porzellan oder Papier.

An der Luft werden die Krystalle durch Kohlensäureanziehung matt. Da die Salze schon durch Wasser zersetzt werden, so geschah die Natriumbestimmung einfach durch Titriren mittelst Schwefelsäure mit Phenolphthaleïn als Indikator und wurde zur Lösung des abgeschiedenen Anilids der mit Wasser angerührten Substanz etwas Weingeist zugefügt. Danach enthalten die in beschriebener Weise dargestellten Natronsalze noch 1 Molekül Krystallwasser. So brauchten zum Beispiel 0.9354 g frisch bereitetes und möglichst schnell und vollständig durch Abpressen zwischen Papier getrocknetes Formanilidnatrium zur Neutralisation  $0.2717 \text{ SO}_4\text{H}_2$ ,  $0.7524 \text{ g} = 0.216 \text{ SO}_4\text{H}_2$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NNaCOH} + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden	
verlangt		I.	II.
Na	14.2	13.65	13.49 pCt.

Von Formoorthotoluidnatrium brauchten

$$0.598 \text{ g} = 0.166 \text{ g}; \quad 0.7462 \text{ g} = 0.2026 \text{ SO}_4\text{H}_2.$$

Die Formel mit ein Krystallwasser verlangt

$$13.1 \text{ Na, gefunden } 13.0 \text{ und } 12.71.$$

Diese Salze scheinen jedoch einer freiwilligen Zersetzung zu unterliegen; so gab ein Formanilidnatrium, welches einige Tage im Exsiccator gelegen hatte, bei der alkalimetrischen Bestimmung einen wesentlich niedrigeren Natrongehalt. 1.068 g brauchten nur  $0.2924 \text{ SO}_4\text{H}_2 = 12.8 \text{ pCt. Na}$ .

Noch schneller erfolgt die Zersetzung der Salze beim Erhitzen. Bei einem Molekül Krystallwasser dieser Salze würde eine Umsetzung zu Natriumformiat und Amin die empirische Zusammensetzung nicht ändern, die Natriumbestimmung als Sulfat müsste jedenfalls stimmende Zahlen geben. Von einem Formanilidnatrium, das mehrere Tage im Exsiccator gelegen hatte, gaben: I. 0.507 g  $0.2208 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , II. 0.6708 g  $0.291 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ , III. 0.7218 g titriert brauchten  $0.1911 \text{ g SO}_4\text{H}_2$ .

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
Na	14.2	14.1	13.9	12.4 pCt.

Formoparatoluidnatrium, bis zu constantem Gewicht im Exsiccator getrocknet,  $0.5946 \text{ g} = 0.2322 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 = 12.65 \text{ pCt. Na}$ , berechnet für  $1 \text{ H}_2\text{O}$  13.1 Na.

Auch das Diformyl-*m*-Phenylendiamin liefert eine dem Formanilidsalz äusserlich sehr ähnliche Natriumverbindung, wenn man seine alkoholische Lösung mit alkoholischem Natron versetzt.

Der Wassergehalt des Formanilidnatriums mochte wohl auch die Ursache sein, dass es mir nicht gelang, dieses im übrigen so bequem zu erhaltende Salz an Stelle des Natriumacetanilids bei der Hepp-schen<sup>1)</sup> Synthese des Monomethylanilins zu verwenden.

Berlin, August 1882.

#### 463. G. Tobias: Ueber das Verhalten der Alkaliphosphate zu einigen Indikatoren.

(Eingegangen am 11. Oktober.)

Berthelot und Louguinine<sup>2)</sup> haben gelegentlich ihrer thermischen Untersuchungen über die Phosphorsäure die Reaktion der letzteren auf Natron auch titrimetrisch, mit Lackmus als Indikator, geprüft. Sie fanden, dass der Neutralisationspunkt schwierig erkennbar ist und mit der Concentration der Lösung etwas variirt. Es schien jedoch dieser Punkt nahezu dem Verhältniss von  $1.5 \text{ NaOH} : \text{PO}_4\text{H}_3$  zu entsprechen. Filhol und Senderens<sup>3)</sup> sehen eine Bestätigung dieser Angabe darin, dass es ihnen gelang ein Natriumphosphat der Formel  $\text{Na}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{aq}$ , später<sup>4)</sup> ein Salz  $\text{K}_3\text{Na}_3\text{H}_6(\text{PO}_4)_4 + 22\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_3\text{Na}_3\text{H}_6(\text{PO}_4)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  in krystallisirtem Zustande zu erhalten, welche Salze gegen Lackmus neutral reagieren. Das erwähnte Natriumsalz betrachtet Hr. Rammelsberg<sup>5)</sup> wohl mit Recht als Analogon des von ihm dargestellten Doppelsalzes von Mono- und Dithalliumphosphat  $\text{HTl}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{TlPO}_4$ , nämlich als  $\text{HNa}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{NaPO}_4$ .

Vor einigen Jahren fand Schlickum<sup>6)</sup>, dass Phosphorsäure, wie andere Säuren, Cochenilletinktur gelb färbt und dass diese Färbung in Violettroth umschlägt, sobald ein Wasserstoffatom der Phosphorsäure durch Alkalimetall vertreten ist.

Endlich theilte A. Joly<sup>7)</sup> mit, dass bei Anwendung von Poirrier's Orange Nr. 3 oder Helianthin als Indikator zur Rothfärbung gleichfalls genau 1 Aequivalent Alkali auf  $1\text{PO}_4\text{H}_3$  erforderlich ist.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Rammelsberg habe ich Anfang dieses Jahres ebenfalls titrimetrische Versuche mit Phosphor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 327.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 81, 1072.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 94, 649; diese Berichte XIV, 2236.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 95, 388; diese Berichte XV, 1078.

<sup>5)</sup> Berl. Akad. Ber., März 1882; Wiedem. Ann. 16, 694.

<sup>6)</sup> Arch. d. Pharm. 12 (1879), 525; diese Ber. XII, 253.

<sup>7)</sup> Compt. rend. 94, 529; diese Berichte XV, 922.