

Wir haben sie daraufhin untersucht, und gefunden, dass sie in der That kleine Mengen von Methylalkohol enthält. Unser Verfahren war im Allgemeinen folgendes:

Die saure Flüssigkeit wurde zunächst mit Kalk neutralisirt, und zu einem Drittel destillirt. Von dem abdestillirten Drittel wurde nochmals etwa der dritte Theil abdestillirt, und diese Destillationen so oft wiederholt, bis wir eine brennbare Flüssigkeit erhielten.

Diese wurde nun mit Deplegator und Thermometer fraktionirt destillirt.

Alles unter 90° übergehende wurde für sich aufgefangen, und mittelst getrocknetem Kupfervitriol entwässert. Die so erhaltene stark alkoholisch riechende Flüssigkeit wurde endlich wiederholt über Natrium rektificirt, bis sie schliesslich zwischen 61 und 69° C. siedete. Sie war vollkommen farblos, und besass den Geruch des reinen Methylalkohols, dessen sonstige Eigenschaften ihr ebenfalls eigen waren.

0.297 g mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

0.338 g H_2O und 0.4088 g CO_2 .

	Ber. für CH_3OH	Gefunden
C	37.5	37.429 pCt.
H	12.5	12.60 »

Für technische Zwecke den Methylalkohol aus dem erwähnten Rohprodukt zu gewinnen, wird sich indessen kaum verlohnen. Wir erhielten aus 150 Kilo desselben, selbst wenn die unvermeidlichen Verluste mit gerechnet werden, nur etwa 50 g.

Karlsruhe, im Januar 1883.

76. A. Pinner: Ueber die Umwandlung der Nitrile in Imide. Verhalten der Blausäure und des Aethylenocyanids gegen Salzsäure und Alkohol.

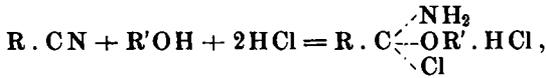
[Eingegangen am 25. März.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

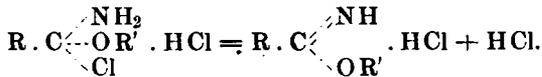
Die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung der HHrn. L. Claisen und F. Matthews veranlasst mich, schon jetzt über die ersten Resultate zu berichten, welche ich bei Wiederaufnahme der vor mehreren Jahren von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Klein studirten Reaktion zwischen Nitrilen, Alkoholen und Salzsäure bei Abwesenheit von Wasser erhalten habe. Wie früher beschrieben worden ist¹⁾, entsteht beim Ein-

¹⁾ Diese Berichte X, 1890; XI, 4, 764, 1475, 1825.

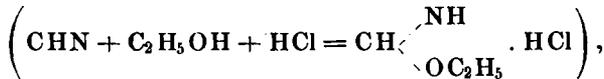
leiten von Salzsäuregas in ein Gemisch äquivalenter Mengen eines Nitrils und eines Alkohols in glatter Reaktion zunächst ein Amidochloräther, indem je ein Molekül Nitril mit einem Molekül Alkohol (oder Mercaptan) und zwei Molekülen Salzsäure sich vereinigen:



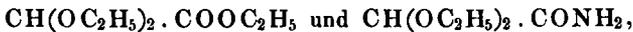
allein der so entstandene Chloramidoäther ist äusserst unbeständig, raucht sehr stark an der Luft und verliert, im Trockenraum aufbewahrt, in kurzer Zeit ein Molekül Salzsäure, um sich in das salzsaure Salz des Imidoäthers zu verwandeln:



Aus den Imidoäthern konnten mit Leichtigkeit die Amidine, Acetate u. s. w. dargestellt werden. Damals wurde auch unter anderem das Nitril der Ameisensäure, die Blausäure, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Hierbei verlief jedoch die Reaktion in ganz unerwarteter Weise. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut alkoholische Lösung wasserfreier Blausäure traten heftige Detonationen ein, unter energischer Wärmeentbindung und unter theilweisem Herausschleudern der Masse entstand Salmiak in grossen Mengen, und es konnte durchaus kein Formimidoäther



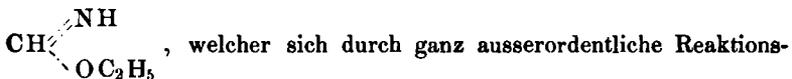
sondern nur Chloräthyl, Ameisensäureäther, und eigenthümlicher Weise der Aethyläther und das Amid der Diäthylglyoxylsäure,



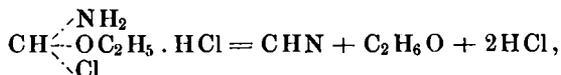
als in der heftigen Reaktion entstanden, constatirt werden.

Um diesen überraschenden Verlauf der Reaktion aufzuklären, habe ich die Untersuchung wieder aufgenommen, gleichzeitig habe ich Di- und Tricyanide auf ihr Verhalten gegen Alkohole und Salzsäure zu studiren begonnen, und nur die ersten Resultate der ausgedehnten Untersuchung sind es, die ich heute mitzutheilen habe. Bei dieser Arbeit werde ich in dankenswerther Weise von den HHrn. Albrecht und Bissinger unterstützt.

Zunächst sei erwähnt, dass es gelungen ist, die Bedingungen zur Gewinnung des Formimidoäthers ausfindig zu machen, ebenso die Ursachen zu erkennen, welche die Isolirung des Formimidoäthers bei den früheren Versuchen verhinderte. Es wird nämlich der Formimidoäther



den Formimidoäther darzustellen, ist es nothwendig, jeden Ueberschuss an Alkohol zu vermeiden, ferner jede Erwärmung der Reaktionsmasse zu verhindern. Vollkommen absolute Blausäure wird mit der vierfachen Menge wasser- und alkoholfreien Aethers verdünnt, die berechnete Menge absoluten Alkohols (es ist diesmal vorläufig nur Aethylalkohol verwendet worden) hinzugesetzt, das Gefäss durch eine Kältemischung abgekühlt und unter fortdauerndem Umschütteln, um auch jede lokale Erwärmung im Innern der Flüssigkeit zu verhindern, trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Gas wird vollkommen absorbiert, und sobald etwas Salzsäuregas zu entweichen beginnt, unterbricht man die Operation. Dabei hat die Flüssigkeit nahezu 2 Moleküle Salzsäure aufgenommen, es ist der Formochloramidoäther als Chlorhydät,



entstanden. Nun aber erfordert die Reaktionsmasse vermehrte Aufmerksamkeit. In wenigen Minuten nämlich beginnt eine Krystallausscheidung, die mit Wärmeentwicklung verknüpft ist, und wenn auch der Kolben in der Kältemischung stehen bleibt, so erwärmt sich die Masse im Innern der Flüssigkeit bald stark genug, um eine Detonation, Salmiakbildung und ein Herausschleudern der Masse aus dem Gefäss zu verursachen. Es ist daher nothwendig, nach Unterbrechung des Salzsäurezuflusses das Gefäss in der flüssigen Kältemischung noch etwa eine halbe Stunde zu schütteln. Es scheiden sich während dieser Zeit prachtvolle, stark glänzende, anscheinend orthorhombische Prismen aus, die schliesslich die Reaktionsmasse zu einem Krystallbrei verwandeln. Bei Anwendung von 50 g Blausäure dauert die ganze Operation des Salzsäureeinleitens und der Krystallausscheidung etwa 2 bis 2½ Stunden. Berücksichtigt man, dass die wasserfreie Blausäure so sehr leicht herzustellen ist, dass die Materialien äusserst leicht zu beschaffen sind, dass ferner die Ausbeute an Formimidoäther quantitativ ist, so kann die Bereitung des Aethers und der zahlreichen Derivate, die er in einfachster und glattester Reaktion und ebenfalls in quantitativer Ausbeute liefert, als zu den leichtesten und billigsten Aufgaben der Herstellung von Präparaten gezählt werden. Es versteht sich von selbst, dass sämtliche Ingredienzien völlig wasserfrei zu verwenden sind.

Formimidoäther.

Das Chlorhydrat des Formimidoäthers bildet, wie bemerkt, stark glänzende, durchsichtige Prismen, die in Alkohol im ersten Augenblick sich klar lösen, bald aber unter Abscheidung von Salmiak sich in dieser Lösung zersetzen. Schon beim Aufbewahren in trockener Luft

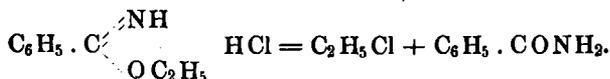
zersetzt sich das Salz allmählich, indem schliesslich fast nur Salmiak zurückbleibt. Daher besitzt das Salz auch schwachen Geruch nach Ameisensäureäther. Da das Salz nicht umkrystallisirt werden konnte und beim Aufbewahren sich zersetzt, sind selbstverständlich die in der Analyse gefundenen Zahlen nicht gut stimmend mit den berechneten.

0.2560 g Substanz gaben mit AgNO_3 gefällt 0.3493 g AgCl gleich 0.0864 g Cl .

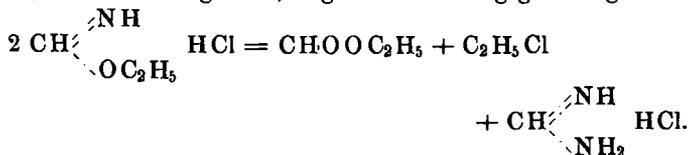
0.2412 g Substanz gaben 0.1577 g H_2O und 0.2721 g CO_2 .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_8\text{NOCl}$
C	30.76	32.87 pCt.
H	7.26	7.31 »
Cl	33.75	32.4 »

Nach längerem Stehen über Schwefelsäure beginnt das Salz feucht zu werden. Eine während 4 Wochen im Exsiccator verbliebene Probe, welche wieder trocken geworden war, enthielt 54.59 pCt. Chlor, war also fast vollständig in Salmiak, welcher 66.35 pCt. Chlor enthält (und in Formamidin?), verwandelt. Durch concentrirteste Kalilauge lässt sich aus dem Salz, freilich nur unter grossen Verlusten, der freie Imidoäther gewinnen. Setzt man das Chlorhydrat zu Kalilauge, so scheidet sich ein Oel ab, welches einen eigenthümlichen Geruch besitzt und bei 80° siedet, der grössere Theil des Salzes jedoch zersetzt sich unter Entwicklung von Ammoniak vollständig. — Beim Erwärmen zersetzt sich das Chlorhydrat des Formimidoäthers anders als die Salze der anderen früher untersuchten Imidoäther, welche glatt in Alkylchlorid und das Säureamid zerfallen, z. B.:



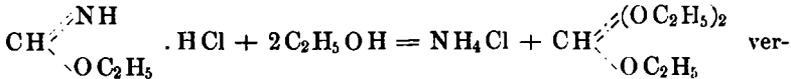
Der salzsaure Formimidoäther zerlegt sich bei allmählichem Erhitzen in Chloräthyl, Ameisensäureäther, salzsaures Formamidin und etwas Salmiak, und man könnte, wenn man die Entstehung der kleinen Mengen Salmiak, welche Spuren von Feuchtigkeit ihre Bildung verdanken, unberücksichtigt lässt, folgende Zersetzungsgleichung aufstellen:



Das Auftreten von Formamid wurde nicht beobachtet, doch möchte ich vorläufig noch nicht dessen Entstehung in untergeordneter Quantität in Abrede stellen.

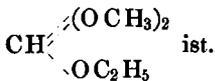
Interessant sind die Veränderungen, welche der Imidoäther durch Alkohole erleidet. Wie bereits erwähnt, löst sich das Chlorhydrat

zunächst in Aethylalkohol auf, bald aber beginnt die Masse unter einiger Erwärmung Salmiak auszuscheiden und nach wenigen Stunden ist die Reaktion beendet. Hat man nicht zu viel Alkohol angewendet, so findet keine völlige Lösung statt, es ist aber alsdann leichter, das Reaktionsprodukt zu isoliren. Man thut gut, die Masse 24 Stunden stehen zu lassen und dann erst den Salmiak von der Flüssigkeit durch Absaugen zu trennen. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, so steigt, nachdem der überschüssige Alkohol abdestillirt ist, das Thermometer rasch bis 144° und nun destillirt die ganze Masse innerhalb eines Grades über. Es hat sich demnach Orthoameisensäureäther, $\text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)_3$ gebildet und die Reaktion ist nach der Gleichung



laufen. Die Verbrennung der Substanz hat noch nicht ganz scharfe Resultate ergeben (gefunden 55.66 pCt. C und 11.12 pCt. H, berechnet 56.75 pCt. C und 10.81 pCt. H), allein der Aether stimmt so vollkommen in allen seinen Eigenschaften mit dem bekannten Orthoameisensäureäther überein, dass an der Natur der Substanz nicht im mindesten zu zweifeln ist.

Diese in quantitativer Weise sich vollziehende Reaktion gestattet nicht nur auf bequemem Wege die verschiedensten Orthoameisensäureäther darzustellen, wahrscheinlich werden, wenn auch nicht so rasch, sämtliche Imidoäther ähnliche Reaktionen mit Alkoholen eingehen, so dass es, wie weitere Versuche lehren sollen, gelingen wird, auf leichtem Wege zu den Orthosäureäthern zu gelangen. Vorläufig wurde nur noch Methylalkohol und Amylalkohol auf den Formimidoäthyläther einwirken gelassen, um so gemischte Orthoameisensäureäther zu gewinnen. Mit Methylalkohol erwärmt sich der Imidoäther ziemlich stark nach kurzer Zeit, so dass es gerathen ist, das Gefäss in kaltes Wasser zu stellen. Nach Entfernung des abgeschiedenen Salmiaks resultirt eine Flüssigkeit, welche nicht ganz constant zwischen 115 bis 120° siedet und Orthoameisensäuredimethyläthyläther,

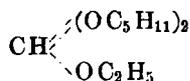


0.3382 g Substanz gaben 0.3067 g H_2O und 0.6138 g CO_2 .

	Gefunden	Berechnet
C	49.49	50.00 pCt.
H	10.07	10.00 »

Mit Amylalkohol erwärmt sich der salzsaure Imidoäther nicht mehr, doch ist nach 24—48 Stunden die Reaktion beendet und die

vom Salmiak abgesaugte Flüssigkeit siedete zum bei weitem grössten Theil bei 255°. Sie ist Orthoameisensäurediamyläthyläther,



0.2409 g Substanz gaben 0.2806 g H₂O und 0.5887 g CO₂.

	Gefunden	Berechnet
C	66.64	67.24 pCt.
H	12.94	12.06 »

Untersuchungen, ob die Phenole, wie es den Anschein hat, ebenfalls zur Entstehung von Orthoameisensäureäthern Veranlassung geben, sind im Gange.

Der salzsaure Formimidoäther reagirt anscheinend auch auf Aldehyde und auf Säureanhydride. Lässt man ihn mit Essigsäureanhydrid zusammenstehen, so verändern sich allmählich die prismatischen Krystalle, doch geht die Reaktion sehr langsam vor sich. Setzt man aber frisch geschmolzenes und gepulvertes Natriumacetat hinzu, um das Chlorhydrat zunächst in das Acetat umzuwandeln, so erwärmt sich auf Hinzufügen des Essigsäureanhydrids die Masse und muss, um spontane Zersetzungen zu vermeiden, gekühlt werden. Ueber die hierbei entstehenden Stoffe soll demnächst berichtet werden.

Durch Ammoniak werden alle Imidoäther nach mehr oder minder kurzer Zeit in die entsprechenden Amidine übergeführt. Es war demnach selbstverständlich, dass der Formimidoäther mit Ammoniak das Formamidin liefern würde.

Uebergiesst man den salzsauren Formimidoäther mit absolut alcoholischem Ammoniak, so erhält man unter Erwärmung zunächst grosse Mengen von Salmiak und freiem Formimidoäther. Nach und nach verschwindet jedoch der Bodensatz von Salmiak, und nach 24—48 Stunden ist je nach der Reinheit des Formimidoäthers der Salmiak mehr oder minder völlig verschwunden. Es bildet sich nämlich zuerst aus dem freien Imidoäther und dem überschüssigen Ammoniak freies Form-

amidin, $\text{CH}_2 \begin{cases} / \text{NH} \\ \backslash \text{NH}_2 \end{cases}$, welches als stärkere Base aus dem Chlorammonium die Salzsäure aufnimmt und Ammoniak frei macht. Man braucht nur, wenn nöthig, die Flüssigkeit zu filtriren und einzudampfen, um reines, salzsaures Formamidin zu erhalten. In der Analyse sind folgende Zahlen erhalten worden:

0.2536 g Substanz gaben 0.1503 g H₂O und 0.1382 g CO₂.

0.191 g Substanz erforderten bei der Titirung 23.4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung, enthielten also 0.08307 g Cl.

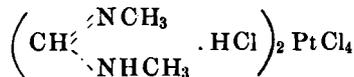
	Gefunden	Berechnet
C	14.86	14.90 pCt.
H	6.49	6.21 »
Cl	43.49	44.09 »

Das sehr zerfliessliche salzsaure Formamidin besitzt die von seinen früheren Beobachtern angegebenen Eigenschaften. Es dürfte die Methode, das Formamidin aus dem Formimidoäther darzustellen, unzweifelhaft die bequemste und rationellste sein, da die Ausbeuten vollständig quantitativ sind. Man braucht jedoch gar nicht reinen salzsauren Formimidoäther zur Bereitung von Formamidin zu verwenden. Der stark salmiakhaltige Aether giebt mit alkoholischem Ammoniak innerhalb 24 Stunden das Formamidinsalz, das seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol und seiner Zerfliesslichkeit wegen vom vorhandenen Salmiak bequem befreit werden kann.

Wie Ammoniak wirken auch andere Basen auf den salzsauren Imidoäther. Bis jetzt ist die Einwirkung von Methylamin und Anilin untersucht worden, aber auch secundäre und sogar tertiäre Basen scheinen, soweit sich bis jetzt übersehen lässt, den Imidoäther zu verändern. Alle erwähnten Reaktionen müssen in der Kälte erfolgen, weil beim Erwärmen der Aether sich zersetzt. Das Methylamin liefert

hierbei anscheinend Dimethylformamidin, $\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{NCH}_3 \\ \searrow \text{NHCH}_3 \end{matrix}$, dessen

salzsaures Salz etwas zerfliessliche grosse Blätter bildet und sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether ist. Da deshalb das Salz von zugleich vorhandenem Methylaminchlorhydrat nicht getrennt werden konnte, wurde das Platindoppelsalz dargestellt. Dasselbe ist leichter löslich als das Methylaminplatinsalz und bildet aus Wasser umkrystallisirt rothe, dicke, lanzettförmige Blätter, die von den kleinen gelben Blättchen des Methylamindoppelsalzes leicht unterschieden werden können. Der bis jetzt nur bestimmte Platingehalt wurde zu 34.6 pCt. gefunden, während der Formel

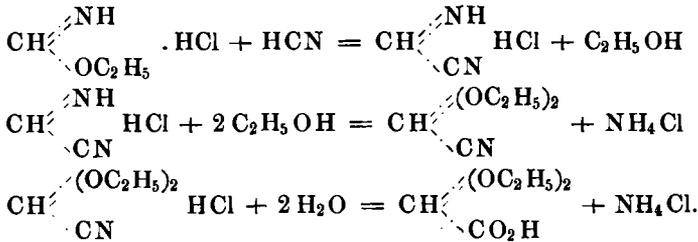


ein Gehalt von 35.1 pCt. Platin entspricht.

Das Anilin in ätherischer Lösung liefert mit salzsaurem Formimidoäther Salmiak und das bekannte Diphenylformamidin (Methenyldiphenyldiamin von Hofmann), $\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, dessen Schmelzpunkt von mir zu 140° gefunden worden ist (die verschiedenen Angaben lauten 136 — 139°). (Gefunden wurden 78.7 pCt. Kohlenstoff und

6.47 pCt. Wasserstoff, berechnet 79.6 pCt. Kohlenstoff und 6.1 pCt Wasserstoff).

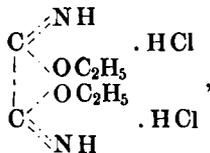
Aus dem Vorhergehenden erhellt, warum bei den Versuchen, die früher von mir und Hrn. Klein angestellt worden waren, kein Formimidoäther gewonnen werden konnte. Wir hatten damals, um die heftige Reaktion zu mässigen, wenn auch ohne Erfolg, einen grossen Ueberschuss von Alkohol angewendet. Dadurch wurde der Formimidoäther zum Theil in Orthoameisensäureäther verwandelt, welcher jedoch durch die Salzsäure wahrscheinlich weiter zersetzt wurde in Ameisensäureäther, Chloräthyl und Wasser. Die Entstehung des Diäthylglyoxylsäureäthers ist vielleicht veranlasst durch Ersetzung der Oxäthylgruppe durch Cyan, das seinerseits in Kohlensäure und Ammoniak übergeführt wurde, so dass eine grössere Zahl von Reaktionen auf einander folgten:



Dass unter den gegebenen Bedingungen sowohl der Aethyläther wie das Amid der Diäthylglyoxylsäure entstehen mussten, ist selbstverständlich. Ich hoffe, demnächst die Einwirkung von Blausäure in ätherischer Lösung auf den salzsauren Imidoäther studiren zu können.

Succinimidoäther.

Die Reaktion zwischen Nitrilen, Alkoholen und Salzsäure ist bereits früher auf ein zweiwerthiges Nitril, auf das Cyan selbst, angewendet worden. Es wurde damals jedoch nur die Bildung des salzsauren Oximidoäthers,



constatirt und daraus der schön krystallisirende freie Oximidoäther, wenn auch unter grossem Aufwand an Material, dargestellt. Allein gerade die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen verspricht hier interessante Resultate zu geben, und es sind daher die Versuche mit Cyan wieder aufgenommen worden. Ueber die Oxamide und deren

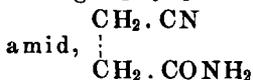
Derivate kann ich jedoch erst später berichten, weil hier die Reaktionen weniger glatt verlaufen, viel amorphe, dunkelgefärbte Produkte entstehen und die entstehenden Substanzen schwer löslich sind und aus ihrer Lösung nicht durch Verdampfen, sondern durch Verdunstenlassen gewonnen werden müssen, da sie höhere Temperatur nicht vertragen.

Dagegen sind die Versuche mit Aethylencyanid schon etwas weiter vorgeschritten und sollen hier besprochen werden.

Das Aethylencyanid wurde in der Weise dargestellt, dass Aethylenbromid mit dem gleichen Gewicht gepulverten Cyankaliums (98 pCt.) und der vierfachen Menge 80procentigen Alkohols mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurde, bis eine Probe mit Wasser versetzt keine Trübung von sich abscheidendem Aethylenbromid mehr gab. Dann wurde die von Bromkalium abgeessene Lösung mit $\frac{1}{3}$ Theil Cyankalium noch eine Stunde erhitzt, nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat durch Destillation im Wasserbad von der Hauptmenge Alkohol befreit, wieder erkalten gelassen, von dem ausgeschiedenen Niederschlag, der zum grossen Theil aus der gleich zu beschreibenden Verbindung bestand, filtrirt und nun das Filtrat im Vacuum fraktionirt destillirt. Zuerst geht hierbei Alkohol und Wasser, dann das Cyanid über, während ein Theil der Substanz augenscheinlich die im erwähnten Niederschlag befindliche Verbindung, sich zersetzt. Das Aethylencyanid siedet bei 20 mm Druck bei 158—160°, erstarrt schnell zu einer amorphen, durchsichtigen Masse und besitzt im Uebrigen die Eigenschaften, welche Nevole und Tscherniak angegeben haben.

Die Ausbeute an Aethylencyanid bleibt beträchtlich hinter der berechneten znrück. Ich habe einmal 20 pCt., ein anderes Mal, wo das Kochen des Aethylenbromids mit Cyankalium und Alkohol länger fortgesetzt wurde, kaum 10 pCt. Cyanid erhalten, während die Theorie 42.5 pCt. verspricht.

Der nach dem Concentriren der alkoholischen Lösung des Aethylencyanids erhaltene dunkelgefärbte Niederschlag wird durch Waschen mit etwas Wasser von Bromkalium und Cyankalium und färbenden Substanzen befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Er bildet alsdann grosse, glänzende, gelbe Prismen, die sich schon durch Kochen mit Wasser etwas zersetzen, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind und beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich braunschwarz färben. Nach der Analyse besitzt er die Zusammensetzung $C_4H_6N_2O$ und ist demnach wahrscheinlich Cyanpropion-



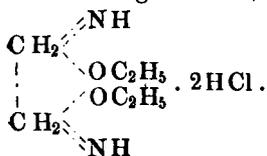
0.1394 g Substanz gaben 0.0794 g H_2O und 0.2484 g CO_2 .

0.2022 g » » 47.4 ccm N (Bar. = 754 mm, t = 8°)

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6N_2O$
C	48.60	49.08 pCt.
H	6.33	6.12 »
N	28.09	28.57 »

Die Verbindung ist vorläufig nicht weiter untersucht worden.

Leitet man in Aethylencyanid, zu welchem die berechnete Menge Alkohol hinzugefügt worden ist (wobei das Cyanid sich verflüssigt, aber nur zum kleineren Theil sich löst), unter starker Abkühlung Salzsäuregas, so tritt bald vollkommen klare Lösung ein, sobald aber die Flüssigkeit nahezu die theoretische Menge Salzsäuregas (4 Moleküle) aufgenommen hat, findet die Ausscheidung von salzsaurem Succinimidoäther trotz der äusseren Kühlung unter so starker Erhitzung statt, dass die Menge zum Theil verkohlt. Wenn man jedoch etwa die dreifache Menge absoluten Aethers zum Gemisch von Cyanid und Alkohol zusetzt, wobei das Cyanid fast vollständig in Form amorpher Kugeln sich abscheidet, so verläuft die Reaktion ganz glatt; zunächst löst sich beim Einleiten von Salzsäuregas das Cyanid allmählich völlig auf, man erhält eine farblose, klare Flüssigkeit, beim weiteren Einleiten scheidet sich jedoch am Boden des Gefässes ein Oel ab, das nach beendetem Einleiten in kurzer Zeit zu einer aus seidenglänzenden Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Während der Krystallbildung kühlt man zweckmässig das Gefäss durch Eiswasser. Man trennt nach mehrstündigem Stehenlassen die Krystallmasse schnell vom Aether durch Filtration und bewahrt sie unter einer Glocke neben Paraffin, Schwefelsäure und Natriumhydrat auf. Wie die Analyse der Rohsubstanz ergeben hat, besitzen die Krystalle die Zusammensetzung



0.2038 g Substanz gaben 0.1364 g H_2O und 0.2885 g CO_2 .

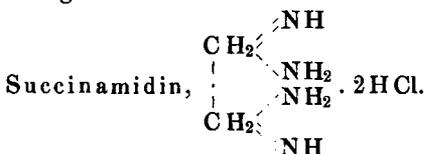
0.5833 g verbrauchten bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung 48.2 ccm $AgNO_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	38.60	39.18 pCt.
H	7.43	7.35 »
Cl	29.3	29.0 »

Das Salz ist in Alkohol und Aether kaum löslich, wird durch Wasser sofort in Salmiak und Bernsteinsäureäther zersetzt, wird auch durch Hitze, wahrscheinlich in Succinamid und Chloräthyl (analog den anderen Imidoäthern) zerlegt und giebt mit starker Kalilauge zunächst den freien Imidoäther. Letzteren habe ich jedoch bis jetzt nicht zu

isoliren vermocht, da er in Wasser löslich ist, durch Aether nicht ausgeschüttelt werden kann und durch die alkalische Flüssigkeit schnell unter Ammoniakentwicklung zerstört wird.

Lässt man den salzsauren Succinimidoäther mit wässrigem Ammoniak, worin er sich leicht löst, zusammen stehen, so scheiden sich innerhalb einiger Tage schöne Krystalle aus, die jedoch lediglich Succinamid sind. Es wurde von der Substanz nur der Stickstoff bestimmt, da es sich hierbei lediglich um das Amidin oder das Amid handelte. (Gefunden 24.34 pCt. N, berechnet für $C_2H_4 \cdot (CONH_2)_2$ 24.14 pCt.). Die Abwesenheit von Salzsäure wurde besonders constatirt. Wenn man dagegen den fein zerriebenen salzsauren Imidoäther mit absolut alkoholischem Ammoniak übergiesst, so bleibt er ungelöst, nach mehrtägigem Stehen beobachtet man aber, dass der Bodensatz schwerer und besser krystallinisch geworden ist. Es wurde deshalb nach acht-tägigem Stehen die Krystallmasse von dem inzwischen ziemlich dunkel gefärbten ammoniakalischen Alkohol getrennt, gewaschen und analysirt. Die gefundenen Zahlen charakterisiren die Verbindung als salzsaures

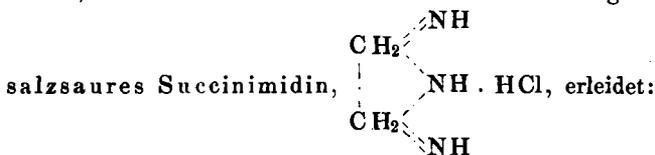


- 1) 0.3155 g Substanz gaben 0.2015 g H_2O und 0.2954 g CO_2 .
- 2) 0.1720 g Substanz gaben 44.7 ccm N (Barom. = 765 mm., t = 10°).
- 3) 0.1628 g Substanz gaben 0.2367 g AgCl.
- 4) 0.3984 g Substanz gaben 0.5771 g AgCl.

	Gefunden		Berechnet
C	25.54	—	25.67 pCt.
H	7.06	—	6.42 »
N	30.5	—	29.95 »
Cl	35.93	35.81	37.66 »

Die Analysen 3 und 4 wurden aus anderem, nicht reinem Material ausgeführt, da die reine Substanz inzwischen aus Wasser umkrystallisirt und dadurch völlig verändert worden war.

Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung als aus kurzen, dicken Nadeln bestehend. Da sie sich leicht in Wasser löst, wurde sie daraus umzukrystallisiren gesucht, es stellte sich jedoch sehr bald heraus, dass sie dadurch eine vollkommene Zersetzung in Salmiak und



Das salzsaure Succinimidin krystallisirt aus Wasser in langen farblosen, glänzenden Blättern, ist sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich und zersetzt sich ebenso wie das Amidin beim Erhitzen. Das lufttrockene hält hartnäckig Wasser zurück und muss anhaltend bei 80—100° getrocknet werden, um in der Analyse stimmende Zahlen zu liefern.

0.4591 g Substanz gaben 0.2604 g H₂O und 0.6001 g CO₂.

0.0912 g Substanz gaben 24 ccm N (Bar. = 667 mm, t = 11°).

0.1304 g Substanz gaben 0.1381 g AgCl.

	Gefunden	Berechnet
C	35.65	35.95 pCt.
H	6.30	5.99 »
N	31.67	31.45 »
Cl	26.19	26.59 »

Der leichte Uebergang des Succinamidins in das Imidin ist bemerkenswerth. Ich hoffe demnächst über die Fortsetzung dieser Untersuchung berichten zu können.

77. H. Roemer: Ueber 1, IV. Diorthonitroanthrachinon, 1, IV. Diorthoamidoanthrachinon und über eine neue Darstellungsweise des Anthrarufins.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 12. Februar vom Verfasser.]

(Eingegangen am 17. Februar.)

1, IV. Diorthonitroanthrachinon.

Wenn man Anthrachinon in concentrirter Schwefelsäure löst und die zur Bildung einer Mononitroverbindung nöthige Menge Salpetersäure hinzufügt, so bilden sich, wie ich kürzlich gezeigt habe¹⁾, drei von einander verschiedene Verbindungen; die eine derselben habe ich als ein neues Mononitroanthrachinon erkannt und dasselbe unter dem Namen Orthonitroanthrachinon²⁾ beschrieben, da es durch Reduktion in eine Amidoverbindung übergeht, welche schliesslich Erythroxyanthrachinon liefert, wenn man die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Das *o*-Nitroanthrachinon steht, seiner Löslichkeit in Alkohol nach, in der Mitte der drei eben erwähnten Verbindungen, und ich habe mich nun zuerst der Untersuchung der am schwersten löslichen zugewendet, in der Hoffnung, in ihr vielleicht das dem Amidoanthrachinon von v. Perger³⁾ entsprechende noch unbekannte Nitro-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1786.

²⁾ Diese Berichte XV, 1786.

³⁾ Diese Berichte XV, 1566.