

	T	t	(T—t)
Für $C_5H_{10}$ , Amylen . . .	201.0	38	163.0
» $C_8H_{16}$ , Diisobutyl . .	270.8	107.5	163.3
» $C_5H_{12}$ , Isopentan . .	194.8	31	163.8

Ob jedoch die Formel des Hrn. Nadejdine, welche auf dem Isobutylen und den zweien Amylenen fusst, sich auf die normalen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ , wie Aethylen und Propylen, wird verbreiten lassen, ist zweifelhaft, da ich schon für das normale Caprylen und normale Hexan ganz verschiedene Zahlen, als  $163^0$  für die Differenz  $T-t$  erhalten habe.

Lemberg (Lwów), October 1883. Chemisch-Technisches Laboratorium der k. k. polytechn. Hochschule.

#### 478. Francis R. Japp: Ueber Ammoniakderivate des Benzils.<sup>1)</sup>

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. October.)

Im 6. Heft der diesjährigen Berichte 889 veröffentlicht Hr. Zincke einen Aufsatz, worin dieser Forscher die Resultate einer in seinem Laboratorium von Henius ausgeführten Revision der Laurent'schen Arbeit über die Einwirkung von Ammoniak auf Benzil mittheilt, ein Thema, womit ich mich seit einiger Zeit experimentell beschäftige. Seiner Mittheilung entnehme ich folgendes:

»Behält man die von Laurent gewählte Bezeichnung bei, so hat man die folgenden Formeln: Imabenzil,  $C_{42}H_{32}N_2O_4$ , Benzilimid,  $C_{42}H_{32}N_2O_4$ , Benzilam,  $C_{42}H_{32}N_2O_2$ . Mit dem letzteren ist dann auch das von Zinin dargestellte Azobenzil identisch, für welches derselbe die Formel  $C_{21}H_{15}NO$  annimmt.«

Dazu möchte ich nun bemerken, dass ich Anfang dieses Jahres eine experimentelle Untersuchung des Azobenzils veröffentlicht habe<sup>2)</sup>, deren Resultate die Richtigkeit der Formel  $C_{21}H_{15}NO$ , ausser Zweifel setzen. Die obige Formel des Benzilamins wäre also dahin zu modi-

<sup>1)</sup> Diese Mittheilung wurde von mir am 30. April d. J. nach Berlin abgesendet. Erst vor wenigen Tagen, in dem ich mich nach deren Verbleib erkundigte, erfuhr ich, dass dieselbe der Redaktion nicht zugekommen war.

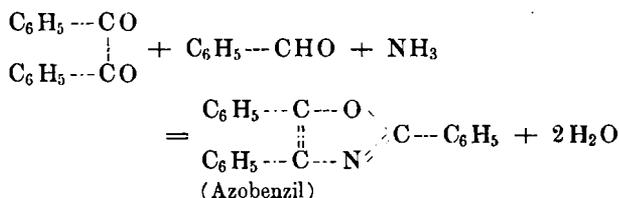
Ich schicke deshalb die verspätete vorläufige Mittheilung in unveränderter Abschrift wieder, da ich inzwischen an einer weiteren experimentellen Bearbeitung des Themas verhindert worden bin. F. R. J.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ., Trans., 1883, p. 12.

ficiren. Da über diese Arbeit in den Berichten referirt worden ist, so möchte ich die erhaltenen Resultate hier kurz angeben.

Zuerst will ich aber darauf aufmerksam machen, dass ich schon vor einiger Zeit folgende Vermuthungen über die Bildungsweise und Constitution des Azobenzils ausgesprochen habe.<sup>1)</sup>

Zinin schrieb nämlich<sup>2)</sup> dem Azobenzil, welches er durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Benzil in der Wärme erhielt, die Formel  $C_{42}H_{30}N_2O_2$ , zu. Ich stellte (l. c.) die Vermuthung auf, die Molekularformel dieser Verbindung sei  $C_{21}H_{15}NO$  und erklärte deren Bildung durch das von Zinin beobachtete, gleichzeitige Auftreten von Aethylbenzoat. (Damit ist selbstverständlich das von den HHrn. Zincke und Henius beobachtete Auftreten von Benzamid gleichbedeutend.) Ich nahm an, ein Molekül Benzil spalte sich zuerst unter Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks in Aethylbenzoat und Benzaldehyd; das Benzaldehyd condensire sich dann mit einem zweiten Molekül Ammoniak



gemäss den von mir beschriebenen Condensationen von Aldehyden mit Dicarbonylverbindungen und Ammoniak. Würden dagegen 2 Moleküle Ammoniak an der Condensation theilnehmen, so müsste sich Lophin<sup>3)</sup> bilden, dessen Auftreten bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzil von Radziszewski sowie von den HHrn. Zincke und Henius in der That beobachtet worden ist.

Obige Vermuthungen sind in der citirten Abhandlung in den vorjährigen Berichten ausgesprochen worden. Nachher bemühte ich mich, diese Anschauungen über das Azobenzil durch den Versuch zu bekräftigen. Ich stellte das Azobenzil nach Zinin's Vorschrift dar und unterwarf dasselbe der Analyse, wobei die von Zinin dieser Verbindung zugeschriebene Zusammensetzung völlig bestätigt wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2413.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 34, 190.

<sup>3)</sup> Hr. Zincke (l. c.) hält »ein höheres Molekulargewicht des Lophins« für nicht ganz unwahrscheinlich, wobei ihm aber entgangen zu sein scheint, dass die Dampfdichte dieser Verbindung übereinstimmend mit der acceptirten Formel gefunden worden ist (E. Fischer und H. Troschke, diese Berichte XIII, 710).

Berechnet für $C_{21}H_{15}NO$		Gefunden
C	84.85	85.02 pCt.
H	5.05	5.25 »
N	4.71	4.71 »

Der Schmelzpunkt, welcher von Zinin nicht angegeben wird, wurde zu  $115^0$  gefunden. (Die HHrn. Zincke und Henius finden den Schmelzpunkt des Benzilams zu  $113-114^0$ .) Hauptsächlich handelte es sich aber um die Feststellung des Molekulargewichts. Die Condensationsverbindungen der obengenannten Klasse — z. B. das Benzenylamidophenanthrol — sind unzersetzt flüchtig; ich konnte also hoffen, dass dieses auch beim Azobenzil der Fall sein würde. In der That konnte man die Verbindung einige Minuten in der Probir-röhre im Sieden erhalten, ohne dass sich eine merkliche Zersetzung zeigte, wenn nicht vielleicht eine etwas gesteigerte Neigung zur Ueberschmelzung dahin zu deuten wäre.<sup>1)</sup> Jedenfalls war die Dampfdichtebestimmung vollkommen ausführbar. Dieselbe wurde auch nach der Stickstoffverdrängungsmethode im Bleibade ausgeführt, und zwar mit folgendem Resultat:

	Ber. f. $C_{21}H_{15}NO$	Gefunden
Dampfdichte (auf Luft bezogen)	10.28	10.23

Dieses Resultat darf als entscheidend betrachtet werden. Die von den HHrn. Zincke und Henius aufgestellte Formel lässt sich nicht halbiren, da man sonst zu einer Formel gelangt, welche eine ungerade Zahl unpaarwerthiger Atome enthält; die Formel muss entweder  $C_{21}H_{15}NO$  oder  $C_{21}H_{17}NO$  sein, und für letztere Formel fällt die Wasserstoffbestimmung zu niedrig aus.

Durch Erlützen mit concentrirter Salzsäure auf  $250^0$  liefert die Verbindung Benzoëssäure, Salmiak und eine harzige Masse.

Bei der Oxydation mit einer Chromsäuremischung liefert die Verbindung als organisches Oxydationsprodukt nur und zwar fast quantitativ Benzoëssäure:



Diese Thatsachen lassen die obige Constitutionsformel als beinahe selbstverständlich erscheinen, denn nach dem Ergebniss des Oxydationsversuchs muss die Verbindung  $C_{21}H_{15}NO$  dreimal die Benzenylgruppe enthalten, und es giebt weiter keine irgendwie wahrscheinliche Art, drei Benzenylgruppen sammt einem Sauerstoff- und einem

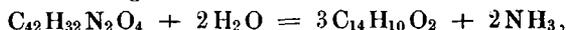
<sup>1)</sup> Damals war mir die Identität des Benzilams mit dem Azobenzil unbekannt. Laurent giebt an, das Benzilam siede unzersetzt. Diese so leicht zu bestätigende Beobachtung hätte die HHrn. Zincke und Henius vor dem Irrthum schützen können, die Verbindung enthalte 42 Kohlenstoffatome im Molekül.



wird) und zwar ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Benzilams (Azobenzils).

Hr. Zincke hat dagegen geglaubt, das Benzilam und das Benzilimid von je 3 Molekülen Benzil ableiten zu müssen, und es ist ihm dadurch die volle Bedeutung des von Hrn. Henius beobachteten Auftretens von Benzamid nicht klar geworden.

Was nun die dritte der Laurent'schen Verbindungen, das Imabenzil, betrifft, so ist die Zincke'sche Formel,  $C_{42}H_{32}N_2O_4$ , wohl die richtige. Ein kleines Molekulargewicht hier anzunehmen erscheint aus folgenden Gründen unstatthaft: die halbirtten Formeln verlangen, wie oben erwähnt, eine vorhergehende Spaltung von der Hälfte des an der Reaktion theilnehmenden Benzils unter Bildung von Benzoëssäure (Aethylbenzoat, Benzamid) und dafür ist nun die Ausbeute an Imabenzil, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe, zu gross. Ferner habe ich gefunden, dass das Imabenzil beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure fast genau sein eigenes Gewicht Benzil liefert, gemäss der Gleichung:



welche das Umgekehrte von der Zincke'schen Bildungsgleichung ist. Es sind folglich keine Benzoëssäure- oder Benzaldehydreste im Imabenzil enthalten und die Verbindung lässt sich nur von 3 Molekülen Benzil ableiten.

Ich werde über diesen Gegenstand ausführlicher berichten, sobald die experimentellen Resultate fertiggestellt sind.

London, den 30. April. Normal School of Science.

#### 479. C. Winssinger: Ueber ein neues Siederohr zur fraktionirten Destillation.

(Eingegangen am 31. October.)

Durch Nachahmung der sinnreichen Apparate, welche in der Industrie im Grossen zur fraktionirten Destillation dienen, hat man in letzterer Zeit die Laboratoriumssiederöhre sehr verbessert; diese bringen bekanntlich entweder eine bestimmte partielle Condensation der Dampfmischungen hervor, oder sie bewirken eine möglichst vollkommene Berührung des aufsteigenden Dampfstroms mit den im Siedeapparat herunterfliessenden condensirten Flüssigkeiten.

Einige Chemiker haben versucht die Dämpfe hauptsächlich durch eine Condensation zu trennen, indem sie dieselben durch ein Kühlrohr, dessen Temperatur nur wenig unter dem Siedepunkt der flüchtigeren Flüssigkeit gehalten wurde, leiteten; jedoch mehrere wendeten sich