

wenigen Secunden zu einer kleinen Kugel zusammen und zeigte nach der Unterbrechung des Versuches die Struktur des Weisseisens.

Das verschiedene Verhalten des Diamantes und des amorphen Kohlenstoffs gegen Eisen findet eine schöne Analogie in dem verschiedenen Verhalten des weissen und amorphen Phosphors gegen Lösungsmittel.

Der weisse Phosphor ist löslich in Schwefelkohlenstoff, der amorphe ist darin unlöslich. Der weisse Kohlenstoff des Diamant löst sich im Eisen bei 1160° , der amorphe nicht.

Der amorphe Phosphor geht bei einer Erhitzung über seine Entstehungstemperatur in den weissen über, der amorphe Kohlenstoff wird durch Erhitzen auf 1400° also um circa 250° über die Kohlungetemperatur des Diamantes löslich in Eisen, er zeigt also die Eigenschaften des weissen Kohlenstoffs.

199. K. Gasiorowski und V. Merz: Nitrile aus formylirten aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 25. März.)

Nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann ¹⁾ gehen die aromatischen Amine, wenn man sie mit Oxalsäure destillirt und das Destillat mit concentrirter Salzsäure erhitzt, in Nitrile, dann Carbonensäuren über.

Die Ansicht, dass die Nitrile, wenigstens der Hauptmenge nach, unter dem Einfluss der concentrirten Salzsäure aus den zuvor gebildeten Formylverbindungen entstehen, lässt sich wohl nicht mehr festhalten.

Die Formylverbindungen werden eben beim Erwärmen mit Mineralsäuren völlig analog wie andere Säureamide, also unter Bildung von Ameisensäure und Base, und zwar besonders leicht zersetzt.

Und in der That lieferte ein mit Formanilid und ganz concentrirter Salzsäure ausgeführter Controllversuch auch nicht eine Spur von Benzoesäure.

Wir untersuchten ferner, ob das Benzonnitril aus genannter Formylverbindung nicht auch ohne Weiteres, schon beim blossen rückfliessenden Kochen, in erheblicher Menge entstehe.

Es wurde unter Luftausschluss durch Wasserstoff operirt. Angewandt 10 g Formanilid.

Zunächst machte sich Pseudocyanürgeruch bemerkbar, welcher später wieder verschwand. Die Siedetemperatur war im Anfang 278° ;

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, 221.

sie fiel allmählich, nach zwei Stunden auf 234°, worauf abdestillirt wurde. Bis 270° destillirten circa 2 ccm einer lichtgelben Flüssigkeit; von da an bis ungefähr 360° folgten 7.5 ccm eines rothgelben, stark nach Pseudocyanür riechenden Oels, welches aber bald zu einer langstrahlig krystallinischen Masse erstarrte.

Das bis 270° aufgefangene Destillat löste sich in verdünnter Salzsäure beinahe klar auf, aber ein deutlicher Bittermandelölgeruch war doch unverkennbar und hatte sich offenbar etwas Benzonitril gebildet. Durch überschüssiges Ammoniak entstand in der sauren Lösung eine starke ölige Fällung, welche nahezu reines Anilin war. Siedepunkt 179—180° (uncorr.).

Die oberhalb 270° siedende Substanz, eine ausgesprochene Base, wurde zunächst in Form ihres Salzsäuresalzes aus warmem Wasser (lange Krystallnadeln), dann als solche aus Weingeist umkrystallisirt und hierbei in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 136° erhalten.

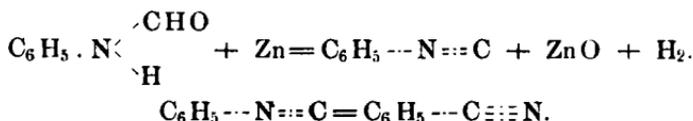
Offenbar war das Methenyldiphenylamin entstanden, dessen Bildung aus Anilin und Ameisensäure bei höherer Temperatur schon Weith¹⁾ gedenkt und wird auch von ihm der Schmelzpunkt so wie oben angegeben.

Bei einem anderen Versuch wurde Formanilid mit sammt überschüssigem Sand in ein an dem einem Ende geschlossenes Rohr gebracht, Sand vorgelegt, dann zuerst dieser, hierauf die Mischung mässig erhitzt. Das Destillat, ein hellgelbes Oel, roch stark nach Pseudocyanür, wurde, um dieses in Nitril überzuführen, längere Zeit rückfliessend gekocht, schliesslich mit verdünnter Salzsäure vermischt, in der es sich aber bis an einige wenige Benzonitriltröpfchen löste. Die Lösung enthielt viel Anilin.

Ohne Zweifel hatte es Interesse festzustellen: ob die Abspaltung der Elemente des Wassers aus dem

Formanilid,

also der Uebergang von diesem zunächst in Pseudocyanür, dann in Nitril, nicht durch Reduktionsmittel, so namentlich durch Zinkstaub²⁾, würde gefördert werden, nämlich im Sinne der Gleichungen:



¹⁾ Diese Berichte IX, 457.

²⁾ Da der käufliche Zinkstaub fast immer etwas Zinkoxyd enthält, so haben wir ihn, behufs Reinigung, mit schwach salzsäurehaltigem Wasser digerirt, hierauf mit reinem Wasser, später mit etwas Weingeist gewaschen und schliesslich durch Erhitzen im Oelbad, unter Luftausschluss durch Wasserstoff, getrocknet.

Wir erhitzten das Formanilid mit dem fünffachen Gewicht Zinkstaub in einem Fraktionirkolben und unter Rückfluss zum Kochen. Das geschmolzene Anilid perlte bald in Folge lebhafter Gasentwicklung und entwich ein ziemlich stark kohlendioxydhaltiges, mit wenig leuchtender Flamme brennbares Gas, welches, um das Kohlendioxyd zu entfernen, über Natronkalk geleitet, hierauf mit concentrirter salzsaurer Cuprochlorürlösung geschüttelt wurde; aber diese absorbirte nur den kleineren Theil des Gases; der Rest, die Hauptmenge, brannte wie Wasserstoff, so dass sich offenbar eine Mischung von vielem Wasserstoff mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gebildet hatte.

Daneben traten, besonders zu Anfang des Erhitzens, reichlich weisse Dämpfe auf und machte sich der Pseudocyanürgeruch stark bemerkbar; er wich jedoch allmählich dem Geruch nach Benzonitril und war nach ungefähr einer halben Stunde so gut wie verschwunden.

Jetzt wurde das veränderte Formanilid abdestillirt, wobei zunächst ein beinahe farbloses, später dunkler werdendes Oel überging. Dasselbe löste sich zum grösseren Theil in verdünnter Salzsäure; zurück blieb ein röthlichgelbes, wie Benzaldehyd riechendes, öliges Liquidum, welches mittelst Aether gesondert, dann fraktionirt destillirt wurde.

Die Hauptmenge, offenbar Benzonitril, kochte von 192—194° und hinterblieb nur wenig dickölige, höher siedende Substanz.

Dass Benzonitril (Siedepunkt 192—194°) entstanden war, bewies auch die Dampfdichte.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	3.56	3.49 pCt.

Wir haben einen Theil des Nitrils mit Salzsäure bei 150° zersetzt und die hierbei erhaltene krystallinische Säure durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Sie besass nun alle Eigenschaften der Benzoësäure und schmolz auch, genau wie diese, bei 120°.

Die vom rohen Nitril getrennte salzsaure Lösung schied auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge fast reines Anilin aus, welches bei 179—180° (uncorr.) destillirte.

Die Ausbeute an nahezu constant kochendem Nitril betrug auf 10 g der Formylverbindung nur etwa 0.8 g.

Durch langsames Erhitzen der Formanilid-Zinkstaubmischung wurde die Nitrilausbeute nicht erhöht, sondern vermindert; auch wirkte ein Gemenge von Zinkstaub und Eisenpulver (*ferrum limatum*) oder von Zinkstaub und Borsäureanhydrid (wasserentziehendes Mittel) an Stelle des Zinkstaubs allein nicht fördernd, sondern nachtheilig. Dagegen erwies es sich als vortheilhaft, im Wasserstoffstrom, also unter Ausschluss der Luft, zu operiren.

Zwei so ausgeführte Versuche lieferten auf 10 und wieder 10 g Formanilid je 1 g Benzonitril.

Bei dem einen der Versuche wurde das rohe Destillat nicht sofort mit Salzsäure behandelt, sondern fraktionirt destillirt, wobei weitaus die Hauptmenge (Benzonitril und Anilin) von 170—220° destillierte und eine kleinere Partie unerquickliche, dickölige, hoch siedende Substanz zurückblieb. Das Anilin entsteht also, wenigstens in der Hauptsache, schon beim Kochen des Formanilids mit Zinkstaub und nicht etwa nachträglich bei der Einwirkung von Salzsäure auf allenfalls noch unveränderte Formylverbindung.

Als Formanilid ohne langes Kochen einfach über Zinkstaub abdestillirt wurde, erstarrte ein Theil des Destillats allmählich krystallinisch. Die ausgeschiedene Substanz bestand aus Formanilid, daneben hatten sich Anilin und etwas Benzonitril gebildet.

Relativ am ausgiebigsten entstand das Benzonitril aus dem Formanilid, als dieses, mit überschüssigem Zinkstaub (fünffache Gewichtsmenge) vermischt, entweder im einseitig geschlossenen Glasrohr ohne Weiteres oder aber in einem offenen Rohr und dann im Wasserstoffstrom über eine vorgelegte kurze und nur mässig erhitzte Zinkstaubschicht destillirt wurde.

Zunächst bildete sich reichlich weisser Dampf und destillierte hellgelbes, später dunkleres Oel, auch trat an die Stelle des im Anfang starken Pseudocyanürgeruchs mehr und mehr der Geruch nach Nitril.

Das Destillat bestand auch hier in der Hauptsache aus Benzonitril und Anilin und wurde das Nitril ganz so wie früher isolirt.

Die Ausbeute daran war jedoch erheblich grösser.

Beispielsweise wurden bei einem Versuch

- a) mit Ausschluss von Wasserstoff, auf 10 g Formylverbindung erhalten: 7.5 g Destillat, daraus 2.5 g rohes, sowie 1.8 g nahezu reines Nitril;
- b) im Wasserstoffstrom: auf 40 g Formylverbindung 29.5 g Destillat, daraus 9.3 g rohes und 7.2 g reines Benzonitril.

Die Verseifung des Destillats von 10 g Formanilid, bei einem wie sub a ausgeführten Versuche, mit weingeistiger Lauge u. s. w. lieferte 2 g Benzoëssäure.

Ganz analog wie auf das Formanilid wirkt Zinkstaub bei erhöhter Temperatur auf die Formylderivate auch anderer aromatischen Basen, so auf das

Formyl-*o*-toluid

ein, unter Nitrilbildung. — Wird obiges Toluid mit überschüssigem Zinkstaub unter Rückfluss, am besten in einer Wasserstoffatmosphäre, erhitzt, so beobachtet man Gasentwicklung, Bildung weisser Dämpfe, starken Pseudocyanürgeruch, welcher allmählich abnimmt und nach 20 bis 30 Minuten demjenigen nach Nitril gewichen ist. Die abdestillirte, zunächst durchaus ölige Substanz setzte nach dem Erkalten und beim

Stehen einige wenige weisse, scheinbar körnige Bildungen ab, welche aber, auf näheres Zusehen hin, aus sehr feinen, central gruppirten Nadelchen bestanden. Wieder destillirt, siedete das Destillat der Hauptmenge nach von 200—206°; von da an bis 260° ging im Ganzen wenig, aber verhältnissmässig viel von oben erwähnter fester Substanz über; bei 260° war der Rückstand nur noch sehr gering.

Wir versetzten das Hauptdestillat mit verdünnter Salzsäure, wobei ein benzaldehydartig riechendes Oel zurückblieb, welches mittelst Aether gesondert für sich, dann über Phosphorsäureanhydrid destillirt wurde und nun bei 202° (uncorr.) siedete, während der Siedepunkt für das *o*-Tolunitril zu 203—204° angegeben wird.

Dass dieser Körper vorlag, bestätigte die Dampfdichte.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	4.05	4.03 pCt.

Aus dem Nitril wurde durch Verseifung mit weingeistiger Lauge u. s. w. eine weisse, in Nadeln krystallisirende Säure erhalten, welche nach der Destillation mit Wasserdampf, wie die *o*-Toluylsäure bei 102° schmolz, sich überhaupt von dieser Verbindung nicht unterscheiden liess und zweifellos mit ihr identisch war.

Die vom *o*-Tolunitril getrennte salzsaure Lösung enthielt viel *o*-Toluidin. Siedepunkt der abgeschiedenen Base 192—194° (uncorr.) statt 197°.

In andern Fällen ist das Destillat vom Formyltoluid mit Zinkstaub nicht wieder destillirt, sondern direct mit Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Nitril, nach der Sonderung mit Aether, durch fractionirte Destillation gereinigt worden.

Die Ausbeute an nahezu reinem Nitril betrug etwa 16 pCt. vom Gewicht der Formylverbindung.

Einmal wurde das Destillat aus 10 g Formyltoluid direct verseift; hiebei erhalten 1.8 g Toluylsäure.

Wir haben ferner mit der Formyltoluid-Zinkstaubmischung Versuche auch im Glasrohr, meistens in einer Wasserstoffatmosphäre, übrigens in der schon beim Formanilid beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Beobachtungen hiebei entsprachen im Ganzen den Wahrnehmungen bei den Versuchen im Fractionirkolben. Wiederum schieden die öligen Destillate allmählich, übrigens in nur geringer Menge, eine scheinbar körnige, aber eigentlich nadelig krystallinische Substanz aus.

Die Nitrilausbeuten waren keine wesentlich andern; so lieferten z. B. 10, 15 und 40 g Formylverbindung 7.5, 10 und 29.5 g rohes Destillat mit 1.6, 2.5 und 6.1 g an nahezu reinem, d. h. innerhalb 3—4 Graden siedendem *o*-Tolunitril.

Formyl-*p*-toluid.

Beim Erhitzen dieses Toluids unter Rückfluss und in einer Wasserstoffatmosphäre mit Zinkstaub (fünffache Gewichtsmenge) traten ungefähr dieselben Erscheinungen auf wie c. p. bei der Mischung von Formyl-*o*-toluid und Zinkstaub. Der eine Zeit lang sehr starke Pseudocyanürgeruch war nach ungefähr halbstündigem Erhitzen verschwunden, bezw. demjenigen nach Nitril gewichen, auch entwickelte sich kein Gas mehr, wesshalb abdestillirt wurde. Hierbei ging ein zunächst hellgelbes, dann bräunlichgelbes Oel über, welches nach einiger Zeit grosse farblose Blätter ausschied. Durch Salzsäure wurde der grössere Theil des Destillats gelöst, unter Zurückbleiben eines öligen Körpers. Die Lösung enthält viel *p*-Toluidin, welches in üblicher Weise isolirt und nach Schmelz- und Siedepunkt als solches erkannt wurde.

Das rückständige, zunächst mittelst Aether gesonderte Oel siedete in der Hauptsache von 215—218°. Nach und nach wurde das Destillat ganz fest und bildete farblose feine Nadeln. Wir haben diesen Körper, behufs völliger Reinigung, mit Phosphorsäureanhydrid destillirt und ihn schliesslich in durchaus weissen Nadeln erhalten, welche bei 27—28° schmolzen, während der Schmelzpunkt des *p*-Tolunitrils meistens zu 28.5° angegeben wird.

Auch stimmte der Dampfdichtebefund auf ein solches Nitril.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	4.05	4.00 pCt.

Die aus dem Nitril in üblicher Weise dargestellte, schliesslich noch mit Wasserdampf übertriebene Säure krystallisirte aus heissem Wasser in weissen Nadeln, welche den Schmelzpunkt der *p*-Toluylsäure, 177° zeigten.

Auf 10 und 40 g des Formyl-*p*-toluids wurden je 7.3 und 30 g Destillat, 2 und 8 g rohes, 1.7 und 6 g nahezu reines Nitril (Siedepunkt 215—218°) erhalten.

Die directe Verarbeitung eines Destillats aus 10 g der Formylverbindung auf *p*-Toluylsäure ergab 1.8 g dieser Säure.

Weitere Versuche mit der Formyl-*p*-toluid-Zinkstaubmischung und vorgelegtem Zinkstaub, welche im Verbrennungsrohr und im Wasserstoffstrom ausgeführt wurden, lieferten etwas bessere Resultate, nämlich auf je 10 g der Formylverbindung 2, wieder 2, dann 2.2 g von 215—218° destillirendes Nitril.

Formyl- α -naphthalid.

Das benutzte Naphthalid ist durch anhaltendes Kochen von α -Naphthylamin mit überschüssiger Ameisensäure, Abdestilliren der unveränderten Säure, Zerreiben, dann Auswaschen, scharfes Pressen und schliesslich Umschmelzen des Rückstandes dargestellt worden. Derartiges Präparat

schmolz bei 136°, während Tobias¹⁾ für die ganz reine Verbindung 138.5° angiebt.

Wird Formyl- α -naphtalid mit überschüssigem Zinkstaubrückfließend und unter Ausschluss der Luft durch Wasserstoff erhitzt, so erfolgt bald lebhaft Gasentwicklung und tritt der Pseudocyanür-, dann der Nitrilgeruch auf, auch machte sich schliesslich noch der Geruch nach Naphtalin und Ammoniak bemerkbar.

Nach ungefähr halbstündigem Kochen wurde abdestillirt. Das ölige, anfangs hellgelbe, später röthlichgelbe Destillat verwandelte sich in der Regel erst nach mehreren Tagen in eine aus Krystallnadeln und noch öligen Theilen bestehende Masse.

Diese ist, nach Zusatz von verdünnter Salzsäure, mit Wasserdampf behandelt worden. Der Dampf nahm zunächst meistens (nicht immer) etwas wenige krystallinische Substanz, offenbar Naphtalin, mit sich, später folgte nur Oel.

Als nichts mehr übergang, ist das Oel mittelst Aether gesondert und für sich destillirt worden. Es siedete nahezu vollständig von 285—287°. Das Destillat blieb Tage lang flüssig und erstarrte auch in einer Eis-Kochsalzmischung erst auf Zusatz von einem Körnchen α -Naphtonitril. Behufs weiterer Reinigung wurde der flüssige Körper über Phosphorsäureanhydrid abdestillirt, worauf er bald zu einer weissen, warzig krystallinischen Masse erstarrte. Diese schmolz bei 35.5°, siedete bei 296° und war hiernach offenbar das α -Naphtonitril.

Dass keine andere Substanz vorlag, bewies zudem die beim Verseifen des Präparats mit weingeistiger Lauge u. s. w. erhaltene Säure. Die Säure krystallisirte aus vielem heissem Wasser in langen, weissen Nadeln, schmolz bei 157°, nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 160° (normaler Schmelzpunkt der α -Naphtoesäure), besass überhaupt sämmtliche Eigenschaften der α -Naphtoesäure — wie denn auch die Untersuchung des Silbersalzes den erwarteten Metallgehalt ergab.

	Berechnet für $C_{11}H_7AgO_2$	Gefunden
Silber	38.71	38.49 pCt.

Der Rückstand bei der Destillation des rohen α -Naphtonitrils mit Salzsäure enthielt viel regenerirtes α -Naphtylamin. Schmelzpunkt der gereinigten, nach faeces riechenden Base wie normal 50°, Siedepunkt 295°.

Auf je 20 g des Formylnaphtalids und in 12—14 g Destillat wurden erhalten: 1.6, 2.1 g nahezu constant kochendes Nitril und in einem dritten Fall, bei Verseifung des Destillats, 2.3 g Naphtoesäure.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2447.

Die mit der Naphtalid-Zinkstaubmischung im Verbrennungsrohr und in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführten Versuche ergaben ölige, erst nach langem Stehen und nur theilweise zu langen Nadeln erstarrende Destillate.

Diese bestanden in der Hauptsache aus Naphtonitril und regenerirtem Naphtylamin.

Erhalten auf 20 g Formyl- α -naphtalid 14.5 und 15 g Destillat mit 2.2 und 2.3 g nahezu reinem Nitril.

Formyl- β -naphtalid.

Bei der Darstellung dieser Substanz wurde nicht viel anders verfahren als bei derjenigen des isomeren α -Körpers. Das benutzte rohe Präparat schmolz bei 122° statt 128°, d. i., nach Tobias, der Schmelzpunkt des reinen Formyl- β -naphtalids.

Die β -Formylverbindung reagirte beim Erhitzen mit Zinkstaub wie im Glasrohr, so unter Rückfluss im Fraktionirkolben (beiderorts für Wasserstoffatmosphäre gesorgt) nicht viel anders als unter denselben Umständen das α -Naphtalid. Dagegen blieben die Destillate nicht lange flüssig, sondern sie erstarrten fast sofort zu einer festen, dichten, anscheinend nur wenig krystallinischen Masse, wiederum in der Hauptsache eine Mischung von Nitril und regenerirter Base. Zudem entstand meistens etwas Naphtalin, welches sich an höheren Theilen der Vorlage in weissen, leicht flüchtigen Blättchen bemerkbar machte.

Auch hier wurden die Destillate, um Nitril und Base zu trennen, mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Zuerst ging noch naphtalinhaltiges (in ein Paar Fällen fehlte das Naphtalin), bald aber reineres Nitril über — als ein schwach gefärbtes Oel, das im Kühlrohr sehr bald zu einer weissen, anscheinend amorphen Masse erstarrte. Behufs weiterer Reinigung ist das Nitril noch für sich destillirt, schliesslich aus Petroleumäther umkrystallisirt worden. Dasselbe bildete nunmehr aus wenig deutlichen Blättchen zusammengesetzte Warzen, schmolz bei 66° und siedete bei 303°, während der Schmelz- und Siedepunkt des β -Naphtonitrils zu 66.5° und 304—305° angegeben werden.

Die aus dem Nitril wie üblich bereitete Säure krystallisirte aus vielem kochenden Wasser in feinen, weissen, glänzenden Nadelchen und schmolz bei 181°. Schmelzpunkt der β -Naphtoësäure 182°.

Dass diese Säure (also vordem β -Naphtonitril) entstanden war, bestätigte die Untersuchung des Silbersalzes.

	Berechnet	Gefunden
Silber	38.71	38.69 pCt.

Die Ausbeute an nahezu reinem, so gut wie constant siedendem β -Naphthonitril betrug beim Operiren a) im Fraktionirkolben, b) im Glasrohr, beiderorts in einer Wasserstoffatmosphäre:

- a) Auf 20 und 20 g Formylverbindung, sowie in 12 und wieder 12 g. Destillat 1.2 und 1.5 g.
- b) Wiederum auf 20 und 20, ferner auf 10 g des Formyl-naphthalids und in 14, 14.5 und 7 g. Destillat 2.3, 2.2 und 1.2 g.

Isobutylformanilid.

Dieser Körper scheint noch unbekannt zu sein.

Behufs seiner Darstellung wurde Amidoisobutylbenzol¹⁾ (Pheniso-butylamin) mit stark überschüssiger concentrirter Ameisensäure mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt, dann die überschüssige Säure abdestillirt, wobei ein dickes Oel zurückblieb, welches nach und nach zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrte.

Die Masse schmolz bei 59—62°. Sie ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Petroläther gereinigt und so in feinen weissen Blättchen erhalten worden. Nunmehriger Schmelzpunkt constant 59°. Auch die unter Anwendung von völlig reinem, festem Amidoisobutylbenzol dargestellte Formylverbindung besass diesen Schmelzpunkt.

¹⁾ Bei der Darstellung des Amidoisobutylbenzols hat sich als zweckmässig erwiesen, auf 2 Theile salzsaures Anilin nur 1 Theil Isobutylalkohol (verminderte Bildung von secundärem Amin) anzuwenden und die Mischung zunächst ein paar Stunden auf circa 200°, dann erst 7—8 Stunden auf 270—280° zu erhitzen. Wäre der Röhreninhalt noch nicht durch und durch blättrig krystallinisch, so ist das Erhitzen zu wiederholen.

Die krystallinische Masse wird mit stark salzsäurehaltigem Wasser zerrührt, dann abgeseigt, abgepresst, hierauf in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und mit überschüssiger concentrirter Salzsäure vermischt, wodurch eine reichliche, blättrig krystallinische Ausscheidung erfolgt und ist diese, nach zuvorigem Abwaschen und scharfem Pressen, noch ein- oder zweimal, wie oben angeführt, zu lösen und zu fällen. (Durch in die Mutterlaugen geleiteten Chlorwasserstoff kann weiteres, brauchbares Salz abgeschieden werden.)

Die aus dem salzsauren Salz dargestellte Base, ein farbloses Oel, siedete von 232—235°. Sie erstarrte in einem Schnee-Kochsalzgemisch zu einer langstrahlig-krystallinischen, aus central gestellten Blättern bestehenden Masse. Diese Masse ist von noch vorhandenen öligen Theilen bei niedriger Temperatur durch Lagern auf Filtrirpapier und schliessliches scharfes Abpressen befreit worden. Sie schmolz nun und nicht anders nach dem Zerreiben und Ausziehen mit Petroläther bei 17°. Ihr Siedepunkt wurde gemäss der Angabe von Studer über Amidoisobutylbenzol (Ann. Chem. Pharm. 211, 237) zu 230° (uncorr.) befunden, während Benzoëssäure unter denselben Umständen bei 240° kochte.

Zur Elementaranalyse wurde bei 130° im Wasserstoffstrom getrocknete Substanz benutzt. Aber die Analysen sogar verschiedener Präparate entsprachen nicht dem vorausgesetzten einfachen Formyl-derivat, sondern stimmten noch am ehesten auf eine etwas Krystallwasser enthaltende Verbindung, nämlich: $(C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO)_4 \cdot H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	72.72	72.87	72.97 pCt.
Wasserstoff	8.54	8.63	8.42 »

Plausiblere Analysenergebnisse lieferte ein destillirtes Präparat.

Die Formylverbindung (kleine Mengen angewandt) begann bei 310° zu destilliren; aber sehr rasch stieg der Siedepunkt auf 314° und ging von da bis 316° die Hauptmenge über. Das farblose, zunächst zähflüssige Destillat verwandelte sich im Lauf einiger Stunden in eine weisse, feste, strahlig krystallinische Masse.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
für $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$		
Kohlenstoff	74.57	74.50 pCt.
Wasserstoff	8.48	9.06 »

Das Isobutylformanilid löst sich spärlich in kaltem, dagegen reichlich in warmem Petroläther; von Weingeist und Aether wird es selbst in der Kälte leicht, von kaltem Wasser kaum und auch von kochendem nur wenig gelöst. Am relativ besten krystallisirt es aus Petroläther.

Behufs Ueberführung in das isobutylirte Benzonitril wurde das Isobutylformanilid mit überschüssigem Zinkstaub zunächst im Fraktionirkolben und im Wasserstoffstrom unter Rückfluss erhitzt. Hierbei zeigten sich im Wesentlichen keine anderen Erscheinungen als bei der Darstellung der früher besprochenen Nitrile — also bedeutende Gasentwicklung, Bildung weisser Dämpfe, anfänglich starker Pseudocyanürgeruch, später der Geruch nach Nitril.

Als im Verlauf von circa 30 Minuten die Gasentwicklung fast aufgehört hatte, wurde abdestillirt. Das ölige Destillat ist, nach Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, in der es zum Theil sich löste, mit Wasserdampf behandelt worden, wobei ein farbloses Oel überging. Dieses haben wir mit Aether gesondert, dann fraktionirt destillirt. Das Sieden begann gegen 245°, doch stieg die Temperatur rasch auf 248° und destillirte von da bis 249° die Hauptmenge des Präparats. Benzoësäure kochte unter denselben Umständen bei 245°.

Wie die Dampfdichte der Oelfraktion von 248—249° darthat, war Isobutylbenzonitril entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5.51	5.56 pCt.

Der saure Rückstand von der Destillation des rohen Nitrils mit Wasserdampf (s. o.) enthielt regenerirtes Amidoisobutylbenzol. Siedepunkt der frei gemachten, gesonderten Base 235—238°.

Aus dem Nitril ist durch Verseifung mit weingeistiger Kalilauge u. s. w. die entsprechende Säure dargestellt worden. Sie besass alle Eigenschaften der von A. Pahl beschriebenen *p*-Isobutylbenzoësäure, sublimirte also in verflachten, am Rande federbartartig getheilten Nadeln und schmolz bei 160—161°.

Auch stimmte das Analysenergebniss auf Isobutylbenzoësäure, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.16	74.06 pCt.
Wasserstoff	7.86	7.74 »

Auf je 10 g des Isobutylformanilids wurden 1.1 g, dann 1.3 g nahezu reines Nitril erhalten.

Andere Versuche, welche mit dem Gemenge aus Isobutylformanilid und Zinkstaub im Glasrohr und im Wasserstoffstrom ausgeführt worden sind, lieferten auf 10, dann auf je 20 g des Anilids 1.3, bezw. 2.3 und 2.4 g beinahe reines Isobutylbenzonitril.

Formyl-*m*-xylid.

Das benutzte *m*-Xylidin siedete constant bei 208—209°, Naphthalin unter gleichen Umständen bei 210—210.5°.

Behufs Gewinnung des Formylderivats wurde das Xylidin mit überschüssiger Ameisensäure ein paar Stunden unter Rückfluss erhitzt, dann die überschüssige Säure abdestillirt. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer grossblättrig krystallinischen Masse, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt und hierbei in weissen, lebhaft glänzenden, langgestreckten Blättern bis verflachten Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt constant 113—114°.

Wie die Analyse zeigte, war das erwartete Formylxylid, $(CH_3)_2C_6H_3NH \cdot CHO$, entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.48	72.31 pCt.
Wasserstoff	7.38	7.53 »

Das Formyl-*m*-xylid ist in kaltem Wasser spärlich, in heissem reichlich, in Weingeist und Aether leicht löslich.

Um Xylonitril zu erhalten, wurde die Formylverbindung, nach üblichem Verfahren, mit überschüssigem Zinkstaub und in einer Wasserstoffatmosphäre rückfliessend erhitzt. Dabei ergaben sich Erscheinungen ganz ähnlich denen bei der Darstellung der früher besprochenen Nitrile; schliesslich wurde abdestillirt.

Das hellgelbe ölige Destillat setzte bald ziemlich reichlich feine, kleine, weisse Nadelchen ab. Diese Kryställchen (deren Untersuchung noch aussteht) lösten sich in Aether kaum; die öligen Theile dagegen leicht. Der Rückstand aus der Aetherlösung, offenbar Nitril, wurde mit Wasserdampf übergetrieben, wieder mittelst Aether gesondert und schliesslich für sich destillirt.

Dampfdichte des Präparats gemäss der Molekularformel: $C_9H_9N = (CH_3)_2C_6H_3.CN$.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	4.53	4.50

Das so erhaltene Xylonitril bildet eine farblose, bittermandelölartig riechende Flüssigkeit, welche der Hauptmenge nach bei 222° siedet (Siedepunkt des Naphtalins unter gleichen Umständen 211°) und bei niedriger Temperatur in eine weisse, krystallinische Masse übergeht.

Verseift mit weingeistiger Kalilauge u. s. w. lieferte das Nitril eine in kaltem Weingeist spärlich, in heissem leicht lösliche Säure; sie krystallisirte aus vielem heissen Wasser in feinen Nadeln, sublimirte ebenso, schmolz bei 126° und war hiernach offenbar die gewöhnliche Xylylsäure: $CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$.

Auch sprach das Analysenergebniss für die erwartete Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.00	71.75 pCt.
Wasserstoff	6.67	6.69 »

Die Nitrilausbeute (nahezu reine Verbindung) betrug auf je 10 g Formylxylylid 1.1 und 1.3 g.

Ganz ähnliche Resultate lieferten die mit der Xylid-Zinkstaubmischung im Glasrohr (Wasserstoffatmosphäre) ausgeführten Versuche.

Nitrilausbeute auf 10 g Formylxylylid 1.3, auf je 20 g des Xylids 2.4 und 2.5 g.

Versuche, um aus dem Formylbenzidin das entsprechende Nitril, dann die Dicarbonsäure darzustellen, haben nicht zum Ziel geführt.

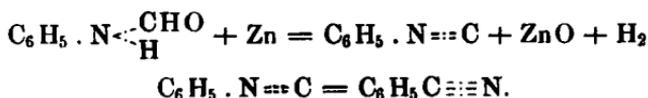
Bei der Destillation der Formylverbindung mit Zinkstaub trat viel Benzidin auf — auch entstanden beim Erhitzen des Destillats mit weingeistiger Lauge kaum mehr denn Spuren einer organischen Säure.

Zusammenfassung.

Wird Formanilid mit überschüssigem Zinkstaub unter Rückfluss gekocht, so macht sich nach einander der Geruch des Phenylpseudocyanürs und Benzonitrils bemerkbar; auch entweicht viel Wasserstoff, dem Kohlenoxyd und Kohlendioxyd beigemischt sind.

Die, nach vollendeter Gasentwicklung, ausgeführte Destillation lieferte in der Hauptsache ein Gemisch von Benzonitril und vielem Anilin.

Bildungsgleichung für das Nitril aus Formanilid mit Zinkstaub:



Nahezu sicher bildet sich ein Theil des Anilins aus dem Formanilid unter direkter Abspaltung von Kohlenoxyd, dagegen muss ein anderer Theil, weil ja auch Kohlendioxyd auftritt, in complicirterer Weise entstehen, so vielleicht in Folge der Einwirkung von schon gebildetem Zinkoxyd oder auch von Wasser aus Formanilid (gleichzeitige Pseudocyanürbildung) auf noch unverändertes Formanilid.

Luftausschluss beim rückfließenden Kochen des Formanilids mit Zinkstaub, und zwar durch Wasserstoff, förderte die Nitrilausbeute.

Am relativ günstigsten gestaltet sich diese, wenn man Formanilid mit Zinkstaub vermischt, in ein Glasrohr bringt und unter Durchleiten von Wasserstoff über eine vorgelegte, nur kurze und mässig erhitzte Zinkstaubschicht abdestillirt.

Das erste Verfahren ergab etwa 10, das zweite nicht völlig 20 pCt. vom Gewicht des Formanilids an Nitril.

Ganz ähnlich wie das Formanilid reagiren beim Erhitzen mit Zinkstaub auch das Formyl-*o*- und Formyl-*p*-toluid, also entstehen die correspondirenden Nitrile, und sind auch deren Säuren dargestellt worden.

Nitrilausbeuten 15 bis über 20 pCt. vom Gewicht der Formylverbindungen.

Formyl- α - und Formyl- β -naphtalid lieferten, dem obigen Verfahren unterworfen, die ihnen entsprechenden Nitrile, welche als solche auch durch die Ueberführung in die beiden Naphtoësäuren identificirt worden sind.

Nitrilausbeuten spärlich, selbst beim Arbeiten im Glasrohr nur 10—12 pCt. vom Gewicht der Naphtalide.

Isobutylformanilid lieferte beim Erhitzen mit Zinkstaub Isobutylbenzonitril, Formyl-*m*-xylylid, *m*-Xylonitril.

Ausbeute an Nitril beiderorts etwa 12 pCt. vom Gewicht der Formylverbindung.

Die Säure aus dem isobutylirten Benzonitril war identisch mit der von Pahl beschriebenen *p*-Isobutylbenzoësäure (Schmelzpunkt gleichfalls 160°), die Säure aus dem Xylonitril mit der gewöhnlichen Xylylsäure.

Noch ist hier zu erwähnen, dass Effront (diese Berichte XVII, 2332 und 2343) aus zwei isomeren isobutylirten Formyl-*o*-toluiden

mittelst Zinkstaub die correspondirenden Nitrile, dann ihre Säuren, Beran (diese Berichte XVIII, 138) aus dem *p*-Octylformanilid c. p. das *p*-Octylbenzonnitril und die *p*-Octylbenzoesäure dargestellt hat.

Hiernach scheint die Bildung von Nitrilen aus den Formylverbindungen, wenigstens der einsäurigen primären aromatischen Basen, beim Erhitzen mit Zinkstaub eine allgemeine Reaktion zu sein. — Neben den Nitrilen entstehen übrigens auch stets die den Formylverbindungen zu Grunde gelegenen Amine.

Ueber das Verhalten einiger anderer Säureamide zu Zinkstaub soll später berichtet werden.

Universität Zürich, März 1885.

200. August Bernthsen: Zur Kenntniss der vom Chinolin ableitbaren Ammoniumbasen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 26. März.)

Im Herbst vorigen Jahres¹⁾ und dann wieder vor einigen Monaten²⁾ habe ich, unterstützt durch mit Hrn. W. Hess ausgeführte Versuche, Hrn. Claus gegenüber die Anschauung nachdrücklich vertreten, dass die aus den Halogenalkyl-Additionsprodukten des Chinolins durch Silberoxyd wie durch Alkalien entstehenden ätherlöslichen leicht veränderlichen Basen nicht, wie Claus meint, alkylirte Chinoline (z. B. $C_9H_6(C_7H_7)N$, »Benzylchinolin«), sondern wirkliche Ammoniumbasen (z. B. C_9H_7N , C_7H_7OH , Benzylchinoliniumhydroxyd) seien.

Auf die letztere meiner Mittheilungen — die erstere ist ohne Erwiderung geblieben — findet sich im letzten Heft dieser Berichte eine kurze Entgegnung des Hrn. Claus³⁾.

Er hält darin zwar seine früheren Ansichten aufrecht, indessen sucht er sie gleichzeitig zu modificiren und mir eine unrichtige Auffassung derselben zur Last zu legen.

Es ist nicht schwierig, das Unzutreffende seiner Ausführungen nachzuweisen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1947 ff.

²⁾ Dasselbst XVIII, 29.

³⁾ Dasselbst XVIII, 410.