

und dahin zielende Versuche beschäftigen mich zur Zeit, wird die beobachtete Bildung von Bernsteinsäure auch über die Stellung zweier an den Pyridinring des Cocaïns angelagerter Wasserstoffatome Aufklärung zu geben vermögen.

Bernsteinsäure ist übrigens nicht das alleinige Product der Oxydation des Anhydroecgonins und Ecgonins, vielmehr entstehen dabei noch andere, stickstoffhaltige Verbindungen, über welche demnächst berichtet werden soll.

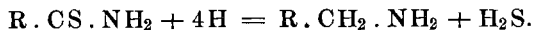
Auch bei dieser Untersuchung hatte ich mich der sachkundigen Unterstützung des Hrn. Dr. Arthur Liebrecht zu erfreuen, wofür ich demselben meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

12. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber die Reduction aromatischer Säurethiamide.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 31. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung aromatischer Basen der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$, welche man wohl auch nach ihrem bekanntesten Repräsentanten als Benzylaminbasen bezeichnet, schlägt man in der Regel einen von A. W. Hofmann¹⁾ vor nahezu zwanzig Jahren angegebenen Weg ein: man reducirt aromatische Säurethiamide mit Zink und Salzsäure; die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt in diesem Falle leichter, als wenn man die entsprechenden Nitrile — wie man dies bis dahin dem Beispiele von Mendius folgend gethan hatte — der Reduction unterwirft. Der Vorgang, welcher dieser Darstellungsmethode zu Grunde liegt, wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



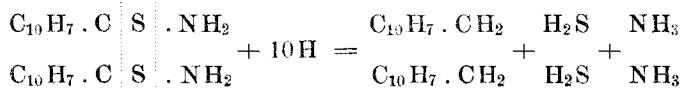
Zum Zweck der Darstellung grösserer Mengen verschiedener Benzylaminbasen haben wir uns in letzter Zeit eingehender mit dem Reductionsprocess aromatischer Säurethiamide beschäftigt und bei dieser Gelegenheit erkannt, dass die angeführte Gleichung ein nur unvollständiges Bild der wirklich stattfindenden Reductions Vorgänge darstellt.

¹⁾ Diese Berichte I, 102.

Die Benzylaminbasen sind nicht die einzigen Producte der Reaction; neben ihnen entstehen stets — freilich nur in untergeordneter Menge — hochmoleculare Kohlenwasserstoffe, welche entweder dem Typus des Dibenzyls oder demjenigen des Stilbens angehören.

Das Auftreten dieser Körper¹⁾ fiel uns zuerst auf, als wir das Thiamid der α -Naphtoësäure nach Hofmann's Angaben mittelst Zink und Salzsäure in das α -Naphthobenzylamin überführten; stets sahen wir als Begleiter der Base einen in schönen Täfelchen krystallisirenden, stickstofffreien Körper entstehen, über dessen Natur die übereinstimmenden Resultate von Analyse und Gasdichtebestimmung keinen Zweifel liessen: er stellte sich als das bisher nicht beschriebene Dibenzyl der Naphtalinreihe heraus, welches man vielleicht zweckmässig als »symmetrisches $\alpha\alpha$ -Dinaphtyläthan« bezeichnet.

Seine Bildung ist — zumal unter Berücksichtigung der complementären Reactionsproducte — leicht zu deuten: er entsteht durch einen Nebenprocess, der sich in folgender Gleichung spiegelt:



Diese zufällige Beobachtung lenkte unsere Aufmerksamkeit auch dem Entstehungsprocess der isomeren β -Base wieder zu, welche der Eine von uns erst kürzlich in Gemeinschaft mit O. Böckmann aus dem Thiamid der β -Naphtoësäure gewonnen hat. In der That gelang es bei Verarbeitung grösserer Mengen des als Ausgangsmaterial benutzten β -Naphtonitrils — wir führten jetzt ein halbes Kilo in das Thiamid über — in dem zinkhaltigen, harzigen, höchst unerquicklichen Schlamm, welcher nach der Reduction in der sauren alkoholischen Flüssigkeit als Bodensatz hinterbleibt und der bisher keine Beachtung gefunden hatte, einen in silberweissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirenden Kohlenwasserstoff — auch hier freilich nur in geringer Menge — zu entdecken, in welchem das der β -Reihe des des Naphtalins zugehörige Analogon des oben erwähnten Körpers, das »symmetrische $\beta\beta$ -Dinaphtyläthan« vorlag.

¹⁾ Benzoëthiamid wird durch Jod in einen schwefelhaltigen Körper verwandelt, welchem A. W. Hofmann die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} : \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

S

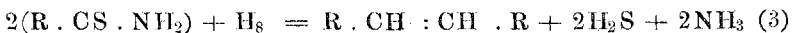
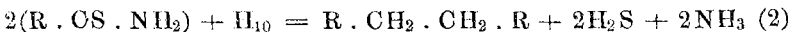
(Diese Berichte II, 647) zuertheilt; bei andauernder Reduction mit Zink und Salzsäure entsteht daraus nach Wanstrat (Diese Berichte VI, 335) neben einer Base Benzol. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen, die sich auf Verkettung zweier Kohlenstoffatome zurückführen lassen, ist unseres Wissens jedoch bisher nicht beobachtet worden.

Da wir diese Beobachtungen auch in ihrer einfachsten Form bestätigt zu finden wünschten, unterzogen wir endlich die alte, oft benutzte Methode der Darstellung von Benzylamin aus Benzoëthiamid einem erneuten Studium, indem wir gerade jene harzigen Nebenproducte besonders berücksichtigten, welche bei der Reduction mit Zink und Salzsäure niemals fehlen, ohne dass sie bisher, wie es scheint, der Durchsuchung für werth gehalten worden sind; wie erwartet wurde, war das Dibenzyl darin verborgen, aber nur in äusserst winzigen Mengen; statt seiner wurde ein anderer, durch nicht minder schöne Krystallform ausgezeichneter Kohlenwasserstoff herausgearbeitet, in welchem unschwer das um zwei Wasserstoffatome ärmere Stilben $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ zu erkennen war.

Um ein richtiges Bild von der durch Zink¹⁾ und Salzsäure bewirkten Reduction aromatischer Säurethiamide zu geben, wird man also die bisher benutzte Reaktionsgleichung:



durch Hinzufügung der folgenden ergänzen müssen:



Die beiden letzteren treten jedoch — als nur accessorisch — sehr erheblich gegen die erstere zurück; welche unter ihnen überwiegt, scheint von der Natur des angewandten Säurethiamids, vielleicht auch von der Art der Ausführung abhängig zu sein.

Die Menge der gebildeten Kohlenwasserstoffe dürfte kaum mehr als ein bis zwei Procent des verwendeten Thiamids betragen; bisweilen nicht einmal soviel.

Die Bildung aller dieser Körper ist auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen: auf die schon häufiger beobachtete Tendenz zur Verkettung der Kohlenstoffatome, welche aromatischen Körpern, die eine kohlenstoffhaltige Seitenkette besitzen, in besonderem Grade eigenthümlich ist; dieser allgemeine Hinweis möge genügen, da der Eine von uns erst kürzlich bei Gelegenheit des Studiums der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid die Aufmerksamkeit auf diesen Punkt²⁾ zu lenken gesucht hat.

¹⁾ Wendet man Natriumamalgam als Reductionsmittel an, so spielen sich verschiedene, theils sehr complexe Vorgänge neben einander ab; siehe Bernthsen, Ann. 192, 54.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2635. — Inzwischen hat auch W. Roser in der Reducirbarkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids zu *p*-Dinitrodibenzyl eine in ähnlichem Sinn zu interpretirende Thatsache festgestellt. Ann. Chem. Pharm. 238, 363.

Symmetrisches $\alpha\alpha$ -Dinaphtyläthan, $(\alpha) C_{10}H_7 \cdot CH_2$
 $(\alpha) C_{10}H_7 \cdot \dot{C}H_2$

α -Naphtonitril wird mit alkoholischem Schwefelammonium einige Zeit in verschlossenem Gefäss bei 30—35° digerirt, bis eine Probe in Wasser gegossen nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das so in quantitativer Ausbeute entstehende α -Naphtoëthiamid wird in alkoholischer Lösung bei 30—40° durch abwechselnden Zusatz von Zinkstaub und Salzsäure reducirt, bis die gelbe Farbe nahezu verschwunden ist, die entfärbte Flüssigkeit bis zur Ausscheidung des salzsauren Naphtobenzylamins eingedunstet, die mit Harz und Oel reichlich durchsetzte Krystallmasse in Natronlauge eingetragen und das abgeschiedene Oel nach Zusatz von Aether, abgehoben. Nachdem das Naphtobenzylamin, welches alle von seinem Entdecker angegebenen Eigenschaften zeigte, überdestillirt ist, steigt die Temperatur schnell und oberhalb 360° geht nun — man entfernt das Thermometer rechtzeitig — ein gelbes dickflüssiges Oel über, das in kurzer Zeit blättrig krystallinisch erstarrt. Nachdem es durch Aufstreichen auf poröses Porcellan von anhaftendem Oel und durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von beigemengter Base befreit ist, wird es durch Krystallisation aus — mit wenig Alkohol versetztem — Benzol gereinigt.

$\alpha\alpha$ -Dinaphtyläthan krystallisirt in sechsseitigen, glänzenden Tafeln, welche von Benzol und Chloroform leicht, von Aether weniger leicht, von Alkohol schwierig mit prächtig grünblauer Fluorescenz aufgenommen werden und bei 160° zu einem gelben, moosgrün fluorescirenden Oel schmelzen. Die Krystalle zeigen die bekannte grünlich gelbe Färbung, welche so vielen hochmolecularen Kohlenwasserstoffen anhaftet, ohne dass sie durch die gewöhnlichen Mittel der Krystallisation oder Sublimation beseitigt werden kann.

Die Analyse ergab mit der Formel $C_{22}H_{18}$ übereinstimmende Werthe ¹⁾:

0.1257 g gaben 0.4302 g Kohlensäure und 0.076 g Wasser.

Berechnet für $C_{22}H_{18}$	Gefunden
C 93.6	93.33 pCt.
H 6.4	6.71 »

Zu gleichem Resultat führte die von Hrn. Br ö m m e nach V. Meyer's Luftverdrängungsverfahren bei der Siedetemperatur des Schwefels ausgeführte Bestimmung der Gasdichte:

0.0473 g gaben 4.3 ccm Luft bei $b = 720$ mm und $t = 22^\circ$.

Berechnet für $C_{22}H_{18}$	Gefunden
Dichte = 9.76	9.98

¹⁾ Unter gewissen Umständen lassen sich bei der Reduction von α -Naphtoëthiamid mit Zink und Salzsäure noch andere Substanzen isoliren, mit deren Untersuchung Hr. Brandis beschäftigt ist. Bamberger.

Symmetrisches $\beta\beta$ -Dinaphtyläthan, $(\beta)C_{10}H_7 \cdot CH_2$
 $(\beta)C_{10}H_7 \cdot CH_2$

Die Darstellung des β -Naphtoëthiamids und des β -Naphthobenzylamins hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. Boëkmann vor einiger Zeit angegeben. Wir haben den zinkhaltigen Harzschlamm, welcher nach der Reduction als fest haftender Bodensatz hinterbleibt, im Extractionsapparat mit kochendem Benzol behandelt und auf diese Weise krystallinische Ausscheidungen eines Kohlenwasserstoffs erhalten, welcher durch mehrfach wiederholte Krystallisation aus kochendem Benzol oder Chloroform unter Zuhülfenahme von Thierkohle die Form silberweisser, perlmutterglänzender Tafeln vom constanten Schmelzpunkt 253^0 annahm.

Der Kohlenwasserstoff wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwierig aufgenommen; am leichtesten von kochendem Chloroform oder Benzol — wenig von Aether und Alkohol selbst bei Siedetemperatur; die Lösungen sind durch eine schöne blauviolette Fluorescenz ausgezeichnet.

Die Analyse lieferte die der Formel $C_{22}H_{18}$ entsprechenden Zahlenwerthe:

0.1037 g gaben 0.3545 g Kohlensäure und 0.0591 g Wasser.

Berechnet für $C_{22}H_{18}$	Gefunden
C 93.6	93.23 pCt.
H 6.4	6.32 »

Stilben, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{CH}$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{CH}$ aus Benzoëthiamid.

100 g Benzotrinitril wurden durch Digestion mit alkoholischem Schwefelammonium bei $30-35^0$ in das beim Eingiessen in Wasser sofort krystallinisch ausfallende Benzoëthiamid übergeführt und dieses in der bei den analogen Naphtalinverbindungen angegebenen Weise der Reduction mit Zink und Salzsäure unterworfen. Man goss die entfärbte Flüssigkeit von dem harzigen Zinkschlamm ab, kochte letzteren mit Alkohol aus, dunstete die vereinigten Lösungen zur Trockne ein, um den Alkohol zu vertreiben und entfernte die flüchtigen Substanzen durch Destillation im Dampfstrom. Derselbe führt — neben etwas Mercaptan und Spuren von Dibenzyl — Stilben, Benzotrinitril, welches bei der Reduction des Thiamids stets theilweise regenerirt wird, und Benzoëssäure mit sich fort; letztere scheidet sich in glänzenden, farblosen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 120^0 zum grossen Theil aus der öligen Masse aus, während die Kohlenwasserstoffe in dem Benzotrinitril gelöst bleiben. Die Isolirung derselben — durch Krystallisation schwer oder garnicht erreichbar — gelingt ohne Müh

durch Behandeln der gesammten Reactionsmasse mit alkoholischem Kali bei 120° ; das Benzotrinitril wird verseift, das Stilben bleibt unverändert. Sendet man jetzt durch die von der Hauptmenge des Alkohols befreite Flüssigkeit einen Dampfstrom, so nimmt derselbe nahezu reines Stilben auf, welches sich bereits in der Kühlröhre in weissen Krystallblättchen abscheidet; es wird von äusserst geringen Mengen Dibenzyl begleitet, welche — zu wenig, um in Substanz isolirbar zu sein — gleichwohl in Folge des äusserst charakteristischen Geruches nicht verkannt werden können. Das Stilben zeigt alle diesem Körper zugehörenden Eigenschaften; es krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in irisirenden, silberweissen Tafeln vom constanten Schmelzpunkt 124° und giebt; in ätherischer Lösung mit Brom behandelt, die sich sofort ausscheidenden, in Aether schwer löslichen Nadeln des zweifach gebromten Dibenzyls vom Schmelzpunkt 237° . Zum Ueberfluss wurde die Zusammensetzung ermittelt, welche sich wie erwartet in Uebereinstimmung mit der Formel $C_{14}H_{12}$ zeigte:

0.102 g gaben 0.3473 g Kohlensäure und 0.0651 g Wasser.

Berechnet für $C_{14}H_{12}$	Gefunden
C 93.33	92.86 pCt.
H 6.66	7.09 »

13. F. Urech: Zur thermodynamischen Formulirung des Temperatureinflusses auf die chemische Reactionsgeschwindigkeit.

[Fortsetzung zur Abhandlung III. Diese Berichte XX, 1836.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine Bemerkung am Ende der vorigen Abhandlung muss ich dahin ergänzen, »dass man für den Temperatureinfluss zu derselben Schlussgleichung gelangt, ob man bei der hierzu verwendeten Formulirung des Gleichgewichtszustandes von der Entropie ausgehe, indem man wie Horstmann die Bedingung stellt, dass die Entropie einen Maximalwerth, oder ob man von der freien Energie ausgehend bedingt, dass letztere einen Minimumwerth annehmen muss¹⁾. »Erwähnt sei auch, dass Hr. Wald²⁾ die vereinfachte Schlussgleichung der mittelst der

¹⁾ Ostwald, Lehrb. d. a. Chem. Bd. II, 719.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. I, 299.