

352. William J. Comstock: Ueber die Alkylierung des Formanilids.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die letzte Abhandlung von Tafel und Enoch¹⁾ veranlasst mich zu einer kurzen Mittheilung, um das kleine hierin beschriebene Arbeitsgebiet für das hiesige Laboratorium zu sichern. Vor längerer Zeit habe ich gefunden, dass das Formanilid ein Silbersalz liefert, welches in trockenem Aether suspendirt sehr leicht mit Jod reagirt und einen leicht zersetzbaren, jodhaltigen Körper giebt. Gemeinschaftlich mit Hrn. Felix Kleeberg wurde diese Beobachtung weiter verfolgt. Der jodhaltige Körper hat die Zusammensetzung C_7H_6NOJ und lagert sich leicht in das isomere (von uns auch auf andere Weise dargestellte) Formo-para-jodanilid um. Wir hielten den Körper natürlicherweise für ein Derivat des Jodstickstoffes, versuchten aber einen directen Nachweis dafür zu bekommen. Dies gelang uns nicht. Schliesslich haben wir das Formanilidsilber mit Methyljodid behandelt und erhielten, statt Formylmonomethylanilin, den isomeren Körper $C_6H_5N=C<\begin{smallmatrix} OCH_3 \\ H \end{smallmatrix}$. Dieser am Stickstoff substituirte Imidäther oder »Methylisoformanilid« zeigt im allgemeinen das Verhalten der Imidäther und Isothianilide. Eine genaue Beschreibung ist hier überflüssig. Da das Natriumformanilid, mit Methyljodid behandelt, glatt Methylformanilid liefert, so muss man ihm die Formel $C_6H_5N<\begin{smallmatrix} Na \\ CHO \end{smallmatrix}$ zuschreiben, während das direct daraus gewonnene Silberformanilid als $C_6H_5N=C<\begin{smallmatrix} H \\ OAg \end{smallmatrix}$ betrachtet werden muss. Das aus dem Silberformanilid gewonnene Jodderivat ist also aller Wahrscheinlichkeit nach Jodisoformanilid $C_6H_5N=C<\begin{smallmatrix} OJ \\ H \end{smallmatrix}$. Gemeinschaftlich mit den HHrn. R. R. Clapp und H. L. Wheeler habe ich andere Formyl-derivate der primären aromatischen Amine untersucht und zwar zeigen die Natrium- und Silbersalze dieselben Verschiedenheit in ihrem Verhalten gegen Jodalkyl. Die Bedeutung dieser Beobachtungen für die alte Frage »Lactam oder Lactim?« ist klar.

In den Derivaten des Formanilids handelt es sich um dieselben Gruppen wie in den Derivaten des Isatins etc. Das Natriumformanilid ist ein Derivat der Atomgruppierung $\begin{array}{c} NH-CO \\ | \quad | \end{array}$, das Silberformanilid dagegen der Gruppierung $\begin{array}{c} N=C.OH \\ | \quad | \end{array}$. Bei der Behandlung

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1550.

mit Aethyljodid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung liefert das Isatin (wie Kleeberg und ich gefunden haben) Aethylpseudoisatin, während Baeyer und Oekonomides bekanntlich gezeigt haben, dass Isatinsilber den Lactimäther $(N=COCH_3)$ liefert. Der Gedanke, dass eine Muttersubstanz, welche die Atomgruppierung $CO-NH$ enthält, Alkalisalze der Form $CO-NM$ giebt, dass aber durch Eintritt des schweren Silberatoms eine Umlagerung in die Form $C \begin{array}{l} \diagup OM \\ \equiv N \end{array}$ stattfindet, hat viel Verlockendes. In der That liefern

die meisten solcher Silbersalze (als Ausnahme denkt man gleich an Silbercyanat) die Lactimäther ($=OCH_3$). Andererseits geben Friedländer und Müller¹⁾ an, dass auch das nicht dissocierte Natriumcarbostyryl den Lactimäther liefert. Nur in den seltensten Fällen hat man die Alkylierung nach beiden Methoden versucht. Wahrscheinlich werden andere Körper ähnliche Verhältnisse wie das Formanilid und seine Homologen zeigen. Die Salze anderer Verbindungen, worin

es sich um die Gruppe $CO-NH$ resp $C \begin{array}{l} \diagup OH \\ \equiv N \end{array}$ handelt, sollen

später untersucht werden. Auch ist es keineswegs sicher, dass Silber- und Alkalisalze dieselbe Muttersubstanz regeneriren werden. Von besonderem Interesse war mir das Succinimidsilber, woraus Bunge das Jodsuccinimid dargestellt hat. Nach Versuchen von Menshutkin sowie von Landsberg entsteht bei der Behandlung von Succinimidsilber mit Aethyljodid Jodsilber und regenerirtes Succinimid. Lässt man Methyljodid auf wasserfreies Succinimidsilber einwirken, so wird Succinimid höchstens spurenweise regenerirt. Das Reactionsproduct habe ich noch nicht in analysenreinem Zustande bekommen. Ausser Jodsilber entsteht ein Oel, welches ungefähr den Siedepunkt des bekannten Methylsuccinimids zeigte; zum Unterschied von Methylsuccinimid reagirt das Oel mit Anilin schon in der Kälte unter Bildung eines festen basischen Products. Der Versuch soll mit grösseren Quantitäten wiederholt werden. Sollte das Succinimidsilber wirklich

die Structur $\begin{array}{l} CH_2 CO \\ | \quad \diagup \\ CH_2 C \quad N \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad O Ag \end{array}$ besitzen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass

in den sogenannten »Substituirten Chlorstickstoffen« Bender's²⁾ das

¹⁾ Diese Berichte XX, 2009.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2272.

Chlor an Sauerstoff gebunden ist, denn das trockene Succinimid Silber, in Kohlenstofftetrachlorid suspendirt, liefert mit trockenem Chlor das Chlorsuccinimid von Bender. Der erste Theil dieser Untersuchung erscheint ausführlich im nächsten Heft des »American Chemical Journals«.

New Haven, Conn., im Juni 1890.

Sheffield Laboratory.

353. Edgar F. Smith: Ueber die Oxydation von Schwefelmetallen mittelst des elektrischen Stromes.

(Eingegangen am 14. Juli.)

In einer vorläufigen Notiz (diese Berichte XXII, 1019) wurde bereits vor Jahresfrist mitgetheilt, dass sich mit Hülfe des elektrischen Stromes der Schwefel in Sulfiden in Schwefelsäure überführen lässt. Es wurde gezeigt, dass beispielsweise im Kupferkies der gesammte Schwefelgehalt schon in 10 Minuten auf diese Weise oxydirt werden kann, und ferner dass dabei die Oxyde der Schwermetalle wie Eisen, Kupfer u. s. w. eliminirt werden, so dass der zur Wägung gebrachte schwefelsaure Baryt rein weiss und frei von den ihm sonst gern anhaftenden Verunreinigungen ist.

Es soll hier zunächst der zu diesen Oxydationen benutzte Apparat beschrieben werden, um die Operationsweise besser zu veranschaulichen.

Die Anordnung ergibt sich aus der beigegebenen Zeichnung. Auf dem Tische T befindet sich ein gewöhnliches Filtrirgestell A, an dessen Fuss eine Klemmschraube befestigt ist. Diese hält einen dicken Kupferdraht, der wie in der Zeichnung gebogen und dazu bestimmt ist, den Nickeltiegel zu tragen, in welchem die Oxydation stattfinden soll. Der Arm des Gestelles trägt eine zweite Klemmschraube, in der ein zur Anode der Batterie führender Kupferdraht und ein starker Platindraht festgehalten werden. E ist ein Kohlrausch'sches Ampèremeter, das die ganzen und halben Amperes angezeigt; es ist verbunden mit einem auf der Tischplatte befestigten viereckigen Holzklötz. In diesem befinden sich 4 napfförmige Aushöhungen, welche einige Tropfen Quecksilber enthalten und mit den Klemmschrauben a in Verbindung stehen. D ist ein beweglicher Klötz, die ihn kreuzenden Drähte ragen an seiner unteren Fläche etwas hervor und tauchen ein in die Quecksilbernäpfchen x. Ist D