

nahme der Temperatur ein Zerfall der krystallwasserhaltigen Molekeln und damit verschwinden auch die negativen Molecularvolumina und sonstigen Anomalien.

Für wasserfreies Aluminiumsulfat in 5 procentiger Lösung berechne ich bei 15, 25, 35 und 45° die Molecularvolumina — 31.7; — 4.4, + 8.4 und + 43.8 ccm.

Ich muss es mir leider versagen, hier auf die zahlreichen Ergebnisse einzugehen, zu denen diese Betrachtungen führen, sobald man dieselben auf das Gebiet der organischen Stoffe ausdehnt, und andererseits auf die Berechnung der Atomvolumina der Elemente. Die einfachen Beziehungen, welche dann zum Vorschein kommen, lassen noch mehr die Bedeutung der Molecularvolumina in verdünnten Lösungen hervortreten.

Da ich dies Gebiet nach den verschiedensten Richtungen in Angriff genommen habe, darf ich wohl bitten, mir dasselbe für einige Zeit zu überlassen.

Berlin, Technische Hochschule.

371. Heinrich Biltz: Ueber die Jodwasserstoffadditionsproducte der Nitrile.

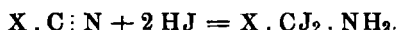
(Eingegangen am 30. Juli.)

Die Eigenthümlichkeit der Nitrile, Halogenwasserstoff zu addiren, ist eine schon von Gautier, Engler und Anderen beobachtete, aber noch wenig untersuchte Erscheinung. Die zufällige Bemerkung, dass aromatische Nitrile, vornehmlich das Benzonnitril, äusserst leicht mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure prächtige, krystallisirte und ziemlich beständige Additionsproducte liefern, bestimmte mich dazu, diese Körper etwas näher zu untersuchen, um so mehr, als die Untersuchung von Additionsproducten ein gewisses theoretisches Interesse besitzt. Hat sich doch bisher fast stets herausgestellt, dass derartige lockere Additionsproducte nicht rein äusserliche Vereinigungen von in sich unveränderten Molekülen sind, sondern dass durch das Zusammen-treten der Componentalmoleküle ein neues complicirteres Molekül von neuer Constitution entsteht. So ist der durch Vereinigung von Chlorwasserstoff und Ammoniak entstandene Körper kein Complex zweier Moleküle, sondern ein einheitliches Molekül, in dem die vier Wasserstoffatome und das Chloratom gleichmässig an das Stickstoffatom geknüpft sind; durch Addition von Blausäure an Benzaldehyd entsteht

das allerdings leicht zersetzliche, aber vollkommen einheitliche Mandelnitril, dessen Constitution durch den leichten Uebergang in Mandelsäure bewiesen ist.

Auch für die Additionsproducte von Halogenwasserstoffsäuren an Nitrile nahmen schon Pinner und Klein¹⁾ eine einheitliche Constitution an, indem sie sie als Amidchloride²⁾ etc. auffassten.

Nachdem die Körperklasse der durch Behandeln von Amidnitrilen mit Phosphorpentachlorid entstandenen Amidchloride durch die eingehenden Untersuchungen O. Wallach's³⁾, nachdem die Thiamide, die Additionsproducte von Schwefelwasserstoff an Nitrile, durch Bernthsen's⁴⁾ schöne Arbeit klar gelegt worden sind, lag diese Erklärung für die Halogenwasserstoffadditionsproducte der Nitrile nahe, um so mehr, als sich dieselben fast stets in der Weise bilden, dass ein Molekül des Nitrils zwei Moleküle der Säure addirt. Aber ein Beweis ist bisher dafür noch nicht gebracht. Durch die Untersuchung des Reactionsproductes von Phenol auf das Benzonitriljodhydrat gelang es mir, mit grosser Wahrscheinlichkeit darzuthun, dass diesem die Constitution eines Amidjodids zukommt. Demnach bilden sich die Amidjodide — und diese habe ich zunächst untersucht — durch Sprengung der dreifachen Stickstoff-Kohlenstoffbindung der Nitrile und Anlagerung von zwei Jodatomen an das Kohlenstoffatom, von zwei Wasserstoffatomen an das Stickstoffatom.



Wie schon angegeben, bilden sich die Amidjodide, namentlich die aromatischen leicht, wenn man die entsprechenden Nitrile im flüssigen oder fein gepulverten Zustand mit einem Ueberschuss von concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure von 75—80 pCt. Jodwasserstoffgehalt zusammenbringt. Unter mehr oder minder heftiger Erwärmung tritt zunächst Lösung ein und bald scheidet sich das Jodhydrat und zwar in manchen Fällen schön krystallinisch aus. Die Analyse zeigt, dass sich stets je ein Molekül Nitril mit zwei Molekülen Jodwasserstoff vereinigt.

Die Amidjodide sind, soweit die bisherigen Untersuchungen ergeben haben, gelbe oder bräunliche, eventuell rothe, selten weisse feste Körper, die bei höherer Temperatur — etwa 100—140° — unter Zersetzung schmelzen. Bei der Destillation zerfallen sie in ihre Com-

¹⁾ A. Pinner, Fr. Klein, diese Berichte X, 1891, 1877.

²⁾ Dass dem Additionsproduct von 1 Mol. Salzsäure an 1 Mol. Propionitril die Zusammensetzung eines Imidchlorids zukommt, haben A. Michael und J. T. Wing (Amer. chem. Journ. 7, 71, diese Berichte XVIII, R. 378, 1888) nachgewiesen.

³⁾ O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 1. 1876.

⁴⁾ A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 290. 1876.

ponenten, welche sich im Destillat jedoch theilweise wieder vereinigen. Wasser entzieht den Amidjodiden meist sofort Jodwasserstoff unter Rückbildung des Nitrils; nur selten tritt dabei Verseifung des letzteren zum Säureamid oder zur Säure ein; eine derartige Verseifung habe ich bei den drei von mir untersuchten Nitrilen der Fettreihe, dem Acetonitril, dem Propionitril und dem Bernsteinsäurenitril beobachtet, jedoch bei keinem der aromatischen Nitrile. Manche Amidjodide, vornehmlich die sich von aromatischen Nitrilen ableitenden, werden durch kaltes Wasser nicht vollkommen zerlegt — wie ja schon im Hinblick auf die leichte Bildung dieser Körper mit wässriger Jodwasserstoffsäure vorausgesetzt werden konnte — sondern gaben erst beim Behandeln mit warmem Wasser allen Jodwasserstoff ab. Durch Titration mit Natronlauge kann man dann den im Amidjodid enthaltenen Jodwasserstoff leicht quantitativ bestimmen.

Auch mit anderen Lösungsmitteln wie Eisessig, Alkohol, Aether etc. tritt Dissociation ein. In Schwefelkohlenstoff und Benzol sind die Amidjodide meist unlöslich.

Im Allgemeinen scheint die Bindung zwischen Nitril und Halogenwasserstoff in den Amidjodiden weniger fest zu sein als in den Bernthsen'schen Thiamiden, wenigstens gelang es mir bisher nicht, das Jod durch den Anilinrest zu ersetzen und so zu den Amidinen zu gelangen. Versuche, die ich speciell mit dem Benzamidjodid und dem Phenylacetamidjodid Anilin gegenüber anstellte, um zum Benz-enylphenylamidin¹⁾, $C_6H_5\overset{\cdot\cdot}{C}-NH_2$, zu gelangen, nahmen nicht den



gewünschten Verlauf. Möglich, dass unter bestimmten, bisher noch nicht aufgefundenen Bedingungen diese Reaction doch noch zum Ziele führt.

Beim Stehen an feuchter Luft zersetzen sich die Amidjodide langsam, wobei sie unter starkem Rauchen Jodwasserstoff abgeben und Nitril hinterbleibt, letzteres meist durch etwas ausgeschiedenes Jod dunkel gefärbt. In absolut trockenem Zustand sind sie in trockner Atmosphäre längere Zeit haltbar. Immerhin hat es seine Schwierigkeit, ein für die Analyse geeignetes Material zu erhalten, da die Präparate zumeist entweder noch nicht völlig trocken oder schon etwas zersetzt sind. Es sind das dieselben Schwierigkeiten, die Wallach bei der Untersuchung der Amidchloride gehabt hat. Hierdurch erklären sich die zuweilen recht erheblichen Differenzen in den Analysen, die jedoch nicht wesentlich in Betracht kommen, da es sich nur darum handelt, die Zahl von Molekülen Jodwasserstoff festzustellen, die mit einem Molekül Nitril in Reaction getreten sind. Auch habe ich keine

¹⁾ A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 350. 1876.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen ausgeführt, da bei der leichten Rückbildung von Nitril nicht daran zu zweifeln ist, dass in der quantitativen Vertheilung der genannten Elemente im Additionsproduct keine Veränderung vor sich gegangen ist. In einigen Versuchen wurde die Ausbeute an Nitril beim Zerlegen des trockenen Amidjodides quantitativ verfolgt und die erwartete Ausbeute gefunden.

Benzamidjodid.

Ein Benzamidchlorid darzustellen, ist bisher noch nicht gelungen¹⁾. Dagegen lässt sich die entsprechende Jodverbindung auf das Leichteste darstellen. Es wurden 10 g Benzonitril schnell in 47 g etwa 70 pCt. wässriger Jodwasserstoffsäure gegossen: beim Umschütteln entsteht unter schwacher Erwärmung eine klare hellbräunliche Lösung, die in etwa einer Minute plötzlich zu einem dicken Brei gelber Krystalle erstarrt. Dieser wurde auf eine Thonplatte gestrichen und im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Nach 12 Stunden wurde die ziemlich trockne Masse vom Thon abgekratzt und in einem Schälchen im Vacuum aufbewahrt. In diesem Zustand sieht das Product rein citronengelb aus; die Ausbeute beträgt 60—80 pCt. der berechneten. Wird jede Feuchtigkeit fern gehalten, so hält sich das Präparat monatelang ohne jede Zersetzung, andernfalls scheidet sich bald Jod ab und Benzonitril wird frei. Analyse:

	Gefunden			Ber. für $C_6H_5CH_2NH_2$
HJ	71.32	71.67	71.70	71.31 pCt.

Das trockne Präparat schmilzt unter Zersetzung bei etwa 135 bis 140°. Im Allgemeinen ist die Benzonitrilverbindung beständiger als die entsprechenden Verbindungen anderer Nitrile. Beim Destilliren zerfällt sie in ihre Componenten, die sich im Destillat theilweise wieder zum Benzonitriljodhydrat vereinigen. In Essigsäure, Benzol, Aether löst sich Benzamidjodid nur schwer, leichter in absolutem Alkohol, stets aber unter Zersetzung. Auch in Phenol löst es sich beim Erwärmen leicht und reichlich, wobei jedoch ebenfalls theilweise Zersetzung eintritt und Jodwasserstoff entweicht. Beim Abkühlen krystallisirt ein Theil des Jodhydrats wieder aus.

Während das Chlor der substituirtten Amidchloride sehr reactionsfähig ist und z. B. unter Einwirkung von Anilin gegen dessen Rest ausgetauscht werden kann, wird aus den Amidjodiden durch Anilin einfach Jodwasserstoff abgespalten und das Nitril bildet sich zurück. Zahlreiche Versuche, die unter wechselnden Bedingungen mit Benzonitril und Anilin angestellt wurden, führten zu keinem Resultat. Weder mit Anilin für sich, noch auch in Verdünnungsmitteln bei verschie-

¹⁾ W. Henke, Ann. Chem. Pharm. 106. 276. 1858.

O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184. 20. 1876.

denen Temperaturen, noch auch mit dem Jodhydrat desselben konnte Benzenylphenylamidin erhalten werden; vielmehr bildet sich und zwar quantitativ, wie in einigen Fällen speciell nachgewiesen wurde, alles Benzocnitril wieder zurück. Ebenso wenig gelang es ein Reactionsproduct mit *o*-Toluidin, Phenylhydrazin oder gasförmigem Ammoniak zu erhalten.

Benzocnitriljodhydrat auf Phenol.

Erhitzt man 10 g trocknes Benzocnitriljodhydrat mit 30 g wasserfreiem Phenol auf 120—130°, wobei in der ersten Zeit ein langsamer Jodwasserstoffstrom entweicht, so erhält man eine tief dunkelrothe Masse; aus dieser hat sich etwa 1 g kleiner farbloser Krystalle, die durch Waschen mit Aether leicht gereinigt werden können, ausgeschieden. Dieselben erwiesen sich nach Reactionen und Analyse als Jodammonium. Auf Zusatz von verdünnter Natronlauge färbt sich die abgegossene Masse prächtig purpurviolett, bald jedoch verblasst die Farbe und geht in ein schmutziges Blutroth über. Durch Ausäthern liess sich hieraus zuweilen noch ein wenig Benzocnitril, meist etwas Phenylbenzoat und, falls die angewandten Präparate nicht ganz trocken gewesen waren, auch etwas Benzamid, durch Verseifung von Benzocnitril entstanden, isoliren. Dieses wurde aus einer Mischung von Chloroform und wenig Ligroin umkrystallisirt und schmolz bei 125.5—126°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5CONH_2$
C	69.59	69.43 pCt.
H	5.96	5.78 »
N	11.94	11.57 »

Aus der alkalischen Lösung wurde das gelöste Phenol nebst dem Farbstoff durch Säurezusatz ausgefällt; ersteres wurde durch Wasserdampf abgeblasen, letzterer nochmals durch wenig Natronlauge gelöst und nach dem Filtriren mit Salzsäure ausgefällt. So erhielt man den Farbstoff als eine harzige dunkel- bis zinnoberrothe Masse, die sich bei einigem Stehen als Kruste zu Boden setzte. Leider erwies sich die Reinigung des Farbstoffes, seine Ueberführung in analysirbare Derivate als äusserst schwierig, und ist einstweilen noch nicht geglückt. Zum Theil konnte er von harzigen Beimengungen durch Behandeln mit warmer Natriumbisulfidlösung, worin er löslich, jene aber schwer löslich sind, befreit werden. Aus dem Filtrat fiel er beim Ueber sättigen mit Salzsäure und Erwärmen als rothe klebrige Masse wieder aus.

Nach seinem Verhalten zeigt der Farbstoff nun die grösste Aehnlichkeit mit dem von O. Doebner¹⁾ erhaltenen Benzaurin. Wie

¹⁾ O. Doebner, diese Berichte XII, 1462; Ann. Chem. Pharm. 217, 223, 1883.

dieses ist er in Wasser und Benzol schwer, leicht in Alkohol, Aether, und Eisessig mit gelber Farbe löslich. Mit Alkalien löst es sich rothviolett, doch verblasst die Farbe beim Stehen bald und zwar bei etwa gleich concentrirten Lösungen der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate gleich schnell und unter gleichen Farb-
abtönungen. Die Identität beider gelang mir schliesslich durch die spectroscopische Untersuchung festzustellen.

1. Die gelbe alkoholische Lösung beider Farbstoffe zeigt eine Auslöschung des Blau und Grün bis etwa zur Wellenlänge 5270.

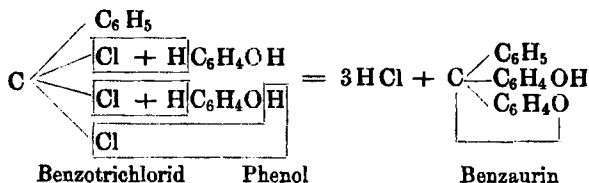
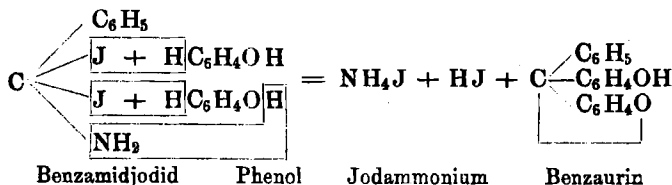
2. Auf Zusatz von wenig alkoholischem Kali färbt sich die Lösung violettroth und zeigt nun ein prächtiges Absorptionsband zwischen den Wellenlängen 5200—5500 mit einem Maximum von 5320.

3. Die wässrige alkalische Lösung zeigt ebenfalls ein prächtiges Absorptionsband zwischen den Wellenlängen 5270 und 5600 mit einem Maximum bei 5400. Jedoch verschwindet dieses Absorptionsband sehr bald, wie ja auch die Farbe der wässrigen alkalischen Lösung sehr unbeständig ist.

Bei sämmtlichen spectroscopischen Vergleichen wurden mit einem Vergleichsprisma die Spectren der beiden Farbstoffe neben einander beobachtet und so die absolute Uebereinstimmung mit Sicherheit festgestellt.

Hiernach scheint mir jeder Zweifel an der Verschiedenheit beider Körper ausgeschlossen zu sein, trotzdem es, wie gesagt, mir bisher nicht gelungen ist, ein krystallisirendes Derivat darzustellen, immerhin habe ich die Hoffnung nicht aufgegeben und werde seiner Zeit der Gesellschaft über die Fortsetzung meiner Versuche berichten.

Die Bildung von Benzaurin ist nun, wenn man die Jodhydrate der Nitrile als Amidjodide auffasst, leicht verständlich; ist sie doch dann völlig analog der bisher bekannten Bildung des Farbstoffes aus Benzotrichlorid mit Phenol.



Dem als Nebenproduct beobachteten Benzamid verdankt der Farbstoff auf jeden Fall seine Bildung nicht; dieses giebt nämlich unter den gleichen Bedingungen selbst bei dreissigstündigem Erhitzen mit Phenol auf 125° keine Spur des Farbstoffes.

Daraus folgt, dass dem Benzonitriljodhydrat und demgemäss auch den übrigen Nitriljodhydraten die Constitution von Amidjodiden zukommt; in bester Uebereinstimmung steht mit dieser Auffassung die Erscheinung, dass sich stets sowohl bei den fetten wie bei den aromatischen Nitrilen zwei Moleküle Jodwasserstoff an ein Molekül Nitril anlagern. Die abweichend zusammengesetzten Additionsproducte $2\text{HCN}, 3\text{HCl}$ und $2\text{HCN}, 3\text{HBr}$, Claisen und Matthews¹⁾, bedürfen sicher einer anderen Erklärung, wogegen die Körper Gautier's und Gal's $\text{HCNHJ}^2)$, $\text{HCNHBr}^3)$, $\text{HCNHCl}^4)$ offenbar als Imidjodide, -bromide, -chloride aufzufassen sind, zumal für den letzteren diese Constitution durch Michael und Wing⁵⁾ nachgewiesen worden ist.

p-Tolamidjodid.

Ebenso wie Benzonitril giebt *p*-Tolunitril mit concentrirter Jodwasserstoffsäure unter nicht unbeträchtlicher Wärmeentwicklung ein Amidjodid. Dasselbe ist citronengelb, ebenso unbeständig gegen Feuchtigkeit wie jenes, schmilzt unter Zersetzung bei etwa 115 bis 120°; durch Wasser wird es in Nitril und Jodwasserstoff gespalten. In Aether löst es sich und hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers im Vacuum unverändert zurück. Analyse:

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CJ}_2\text{NH}_2$
HJ	68.62	68.63 pCt.

m-Tolamidjodid.

m-Tolunitril wurde nach Sandmeyer's Methode aus *m*-Toluidin dargestellt. Es stellt ein gelbliches Oel von starkem, aber angenehmen, reinen Nitrilgeruch dar. Der Siedepunkt konnte nicht ganz genau bestimmt werden, da mir nur eine geringe Menge Substanz zur Verfügung stand; ungefähr liegt derselbe bei 212—214°. Die Reinheit des Präparates wurde durch die Analyse bestätigt.

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$
C	82.34	82.05 pCt.
H	6.28	6.00 »
N	11.62	11.95 »

¹⁾ L. Claisen und F. Matthews, diese Berichte XVI, 309.

²⁾ A. Gautier, Bull. soc. chim. IV, 88. 1865; Ann. Chem. Pharm. 138, 36. 1866.

³⁾ Gall, Compt. rend. 61, 643, 1865; Ann. Chem. Pharm. 138, 38. 1866.

⁴⁾ A. Gautier, Ann. Chem. Pharm. 142, 287. 1867.

⁵⁾ A. Michael und J. T. Wing, Americ. Chem. Journ. 7, 71.

Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure giebt *m*-Tolunitril nach kurzem Stehen ein stroh- bis citronengelbes Additionsproduct. Analyse:

		Gefunden		Ber. für $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CJ}_2\text{NH}_2$
HJ	66.68	66.91	66.88	68.63 pCt.

o-Tolamidjodid.

Viel weniger leicht reagirt das *o*-Tolunitril mit Jodwasserstoff. Mischt man beides miteinander, so entsteht zunächst eine klare Lösung, bald bilden sich beim Abkühlen zwei Schichten, deren eine aus überschüssiger durch etwas Jod braun gefärbter Jodwasserstoffsäure besteht; die andere — an Volumen fast doppelt so gross als das angewandte Nitril — wird bei häufigem Umschütteln schleimig und erstarrt beim Abkühlen in einer Eis-Kochsalzmischung. Das abgepresste *o*-Tolamidjodid ist citronengelb gefärbt. Nachdem es mit etwas Schwefelkohlenstoff von ein wenig ausgeschiedenem Jod befreit ist, schmilzt es unter Zersetzung bei etwa 98°. Wie die Analysen zeigen, ist eine Reindarstellung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Analyse:

		Gefunden		Ber. für $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CJ}_2\text{NH}_2$
HJ	66.13	61.24	58.14	68.63 pCt.

p-Nitrobenzamidjodid.

Um festzustellen ob die negative Nitrogruppe im Kern der Addition von Jodwasserstoff ein Hinderniss bietet, wurde die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf die Nitrobenzonitrile untersucht. *p*-Nitrobenzonitril wurde in stark durch eine Eiskochsalzmischung abgekühlte Jodwasserstoffsäure eingetragen. Nach kurzem Stehen schied sich der neue Körper aus. Derselbe wurde auf Thon im Vacuumexsiccator getrocknet. Das so getrocknete Präparat wurde, um es von etwas ausgeschiedenem Jod zu befreien, mehrfach mit Benzol angerieben, durch Decantiren von der jodhaltigen Lösung getrennt und wieder getrocknet. So stellt es ein rothbraunes amorphes Pulver dar. Analyse:

		Gefunden	Ber. für $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CJ}_2\text{NH}_2$
HJ	66.50		63.37 pCt.

Der zu hohe Gehalt an Jodwasserstoff erklärt sich dadurch, dass stets, auch bei Fernhaltung jeder Erwärmung, ein geringer Theil des Nitrobenzonitrils in Amidobenzonitril reducirt wird, dieses aber als Base noch ein weiteres Molekül Jodwasserstoffsäure bindet. Hierdurch erklärt sich zugleich die nicht unbeträchtliche Jodabscheidung. Ein zweites Präparat, welches 8 Tage im Vacuumexsiccator aufbewahrt worden war, hatte wie die Analyse zeigte, schon Jodwasserstoff verloren. Analyse:

0.2788 g Substanz brauchten 13.3 ccm $\frac{1}{10}$ Stickstoff-Natronlauge, enthielten also 0.17089 g Jodwasserstoff, d. h. 61.29 pCt.

Dass in der That eine Reduction der Amidogruppe als Nebenreaction vor sich geht, zeigten einige Versuche, bei denen nicht abgekühlt wurde. Unter starker Erwärmung ging das *p*-Nitrobenzonitril in Lösung und aus dem bald darauf sich abscheidenden Jodhydrat konnte leicht durch Ausäthern aus alkalischer Lösung das Amidobenzonitril vom Schmelzpunkt 84—85⁰¹⁾ gewonnen werden, welches sich als Base durch die Bildung eines schön krystallisirenden Chlorhydrats erwies. Dagegen wurde bei einem zweiten Versuch mit einem unter Abkühlung hergestellten Präparat nur verändertes *p*-Nitrobenzonitril vom Schmp. 146⁰ zurückgewonnen.

m-Nitrobenzamidjodid.

In gleicher Weise wie *p*-Nitrobenzonitril giebt auch die Metaverbindung leicht ein Amidjodid. Dieses scheidet sich bei starkem Abkühlen der Mischung von Nitril mit kalter Jodwasserstoffsäure aus der zuerst entstehenden Lösung aus und zeigt nach dem Auswaschen mit Benzol eine Olivfarbe.

Mit verdünnter Natronlauge zerlegt, liess es verändertes Nitrobenzonitril vom Schmelzpunkt 115—116⁰ zurück. Die Analyse machte zunächst einige Schwierigkeiten. Erst als ein unter sehr starker Abkühlung hergestelltes und sorgfältig mit Benzol gewaschenes Präparat verwandt wurde, konnte ich Zahlen erhalten, die einigermaassen auf die Amidformel stimmten. Analyse:

	Gefunden		Ber. für $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CJ}_2\text{NH}_2$
HJ	67.81	67.93	63.37 pCt.

Bei einigen Versuchen, bei denen weniger gut gekühlt wurde, konnte das Entstehen einer geringen Menge eines säurelöslichen Nebenproductes nachgewiesen werden; wahrscheinlich verdankt dasselbe ebenso wie bei der Paraverbindung sein Entstehen einer Reduction zum Amid. Dieser Nebenprocess wurde nicht näher verfolgt.

o-Nitrobenzamidjodid.

o-Nitrobenzamidjodid scheidet sich in glänzenden bräunlichen Blättchen aus einer stark abgekühlten Mischung von 70 pCt. Jodwasserstoffsäure und *o*-Nitrobenzonitril aus. Alles sonst bei der Metaverbindung Gesagte gilt auch hier. Analyse:

	Gefunden		Ber. für $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CJ}_2\text{NH}_2$
HJ	66.96	66.55	63.37 pCt.

Acetamidjodid, Propionamidjodid.

Engler²⁾ hatte beobachtet, dass die Nitrile der Essig- und Propionsäure mit Jodwasserstoff verseift werden. Ich konnte diese An-

¹⁾ O. Griess, diese Berichte VIII, 861. 1875.

²⁾ Engler, Ann. Chem. Pharm. 149, 297, 1869.

gabe bestätigen, indem ich beim Stehenlassen von concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure mit den genannten Nitrilen Acetamid resp. Propionamid und die entsprechenden Säuren erhielt. Dagegen¹⁾ entstehen die Amidjodide beider Säuren, wenn auch in nicht sehr bedeutender Ausbeute, leicht, wenn man stark durch Eiskochsalzmischung gekühlte Jodwasserstoffsäure in reichlichem Ueberschuss mit den Nitrilen unter Umschütteln mischt. Wird jede Erwärmung ausgeschlossen, so erstarrt die Masse bald zu einem dicken Brei prächtiger, weisser Krystallblättchen; diese müssen ohne Verzug auf Thon abgesaugt und im Vacuumexsiccator völlig trocken aufbewahrt werden, da sie gegen Feuchtigkeit sehr unbeständig sind.

Das Acetamidjodid und Propionamidjodid bilden prachtvolle, rein weisse fedrige Blättchen, die sich bei längerem Stehen schwach gelblich färben. Analyse.

Acetamidjodid.

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_2\text{CJ}_2 \cdot \text{NH}_2$
HJ	85.65	86.20 pCt.

Propionamidjodid.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{CJ}_2\text{NH}_2$
HJ	82.11	82.31 pCt.

Bernsteinsäureamidjodid.

Bernsteinsäurenitril lässt sich leicht nach den Angaben Pinner's²⁾ durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Cyankalium in absolut alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur und Fractionirung des Filtrats im Vacuum mittels des Brühl'schen Apparates zur Vacuumfractionirung gewinnen. Hierbei erzielt man eine Ausbeute von etwa 66 pCt. Das gewonnene Product siedet bei 60 mm Druck bei 185°; Pinner fand den Siedepunkt bei 158—160° unter einem Druck von 20 mm.

So stellt das Nitril eine halb feste bröcklige, amorphe Masse von schwach gelblich-bräunlicher Farbe dar. Mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure in Berührung gebracht, überzieht es sich zunächst mit einer gelblichen, undurchsichtigen flockigen Schicht, löst sich sammt dieser aber bald unter sehr starkem Erwärmen und Aufkochen auf, wobei eine reichliche Jodwasserstoffentwicklung vor sich geht. Aus der Lösung konnte nur Bernsteinsäure vom Schmelzp. 181° gewonnen werden.

¹⁾ Dass gasförmige Jod- und Bromwasserstoffsäure äusserst lebhaft auf Aceto- und Propionitril unter Bildung einer weissen, sehr hygroskopischen, krystallinischen Masse einwirkt, hatte auch Gautier (Ann. Chem. Pharm. 142, 289, 1867) beobachtet, die Reaction aber für complicirter, als sie in der That ist, gehalten und sie nicht weiter untersucht.

²⁾ A. Pinner, diese Berichte XVI, 360, 1883.

Das Nitril wird also durch die Säure verseift, wobei jedoch das Amid als Zwischenproduct nicht isolirt werden konnte.

Dagegen bildet sich das Amidjodid leicht, wenn man eine stärkere Erwärmung vermeidet, also das Bernsteinsäurenitril in kleinen Portionen zu der am besten mit Eis gekühlten Säure giebt. Hierbei scheidet sich der neue Körper in mattgelblichen Flocken aus. Sobald alles Nitril verschwunden ist, saugt man auf Thon im Vacuumexsiccator ab, da bei längerem Stehen leicht Verseifung, die übrigens auch so nur schwer ganz zu vermeiden ist, eintritt. Wie die Amidjodide der Essigsäure und Propionsäure ist auch das Bernsteinsäureamidjodid eine äusserst hygroskopische Substanz. Es scheint demnach, als ob den aromatischen Amidjodiden eine grössere Beständigkeit als den Amidjodiden der Fettreihe zukommt. Analyse.

	Gefunden		Ber. für $(\text{C}_2\text{H}_2\text{CJ}_2\text{NH}_2)_2$
HJ	82.63	81.85	86.49 pCt.

Trotz der Unbeständigkeit des Bernsteinsäureamidjodids bei längerer Einwirkung von Wasser und beim Zusammenbringen mit heissem Wasser lässt es sich aus wässriger Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbad zum Theil krystallinisch zurückerhalten.

Phenylacetamidjodid.

Interessant ist, dass das den Fettkörpern näher als die Tolunitrile stehende Benzylcyanid ebenso leicht und reichlich mit concentrirter Jodwasserstoffsäure ein Amidjodid giebt, wie die rein aromatischen Nitrile. Dies scheidet sich unter unbedeutender Erwärmung schwach graubräunlich gefärbt aus der Mischung aus. Ebenso wie die Benzotrinitrilverbindung wird es durch trocknes Ammoniakgas in Benzylcyanid und Jodwasserstoff gespalten. Analyse:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CJ}_2\text{NH}_2$
HJ	67.81	68.63 pCt.

Terephtalsäureamidjodid.

Das weisse, bei 219^0 schmelzende Terephtalsäurenitril giebt mit concentrirter Jodwasserstoffsäure sofort einen feinkörnigen tief dunkelroth gefärbten Niederschlag. Durch Wasser wird dieser sofort entfärbt, indem unverändertes Nitril ungelöst bleibt. Bei dem grossen Farbenunterschied des Nitrils und seiner Jodwasserstoffverbindung konnte man recht gut beobachten, dass beim Lösen der Verbindung Dissociation eintritt. Sämmtliche Lösungen sind nämlich farblos oder schwach gelblich gefärbt, so die in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform. Durch Anilin und ebenso durch getrocknetes Ammoniakgas wird Jodwasserstoff abgespalten und Terephtalsäurenitril in Freiheit gesetzt.

Durch Brom entsteht eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende bromhaltige Verbindung. Analyse:

		Gefunden	Ber. für $C_8H_4(CJ_2NH_2)_2$
HJ	77.95	77.84	80.00 pCt.

Zimmtsäureamidjodid.

Auch die Nitrile ungesättigter Säuren geben leicht mit Jodwasserstoff ein Amidjodid. Zimmtsäurenitril erstarrt mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bald zu einer dunkelgelbbraunen Masse, die auf Thon abgepresst ein dunkelgelbes krümliges Amidjodid hinterlässt. Dieses schmilzt bei etwa $105 - 110^{\circ}$ unter Zersetzung. In Ligroin wie in Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht in Chloroform. Durch Wasser wird das Amidjodid in Jodwasserstoff und Zimmtsäurenitril zerlegt. Interessant ist dabei, dass die Kohlenstoff-Doppelbindung nicht gesprengt wird, sondern nur die dreifache Stickstoff-Kohlenstoffbindung der Nitrilgruppe. Bei der Destillation tritt Zersetzung ein: Jod wird in Freiheit gesetzt, ein dadurch dunkelrothbraun gefärbtes Oel destillirt über, das zum Theil beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Die Krystalle bestehen aus wiedergebildetem Zimmtsäureamidjodid. Analyse:

		Gefunden	Ber. für $C_8H_5CH:CH \cdot CJ_2NH_2$
HJ	65.77	66.14	66.49 pCt.

α -Naphtoësäureamidjodid.

Ebenso wie das *o*-Tolunitril giebt auch das α -Naphtonitril nur schwierig ein Jodhydrat. Beim Mischen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure entstehen zunächst zwei Schichten, deren eine nach längerem Umschütteln schleimig wird und sich später, namentlich nach Zusatz von weiteren Mengen Jodwasserstoffsäure zu Klümpchen zusammenballt. Schliesslich entsteht eine krümelige Masse. Diese enthält aber noch unverändertes Naphtonitril eingeschlossen und lässt sich völlig erst nach dem Abziehen der wässrigen Schicht durch andauern. des Durchkneten mit Jodwasserstoffsäure in das Amidjodid überführen. Dieses stellt eine amorphe gelbliche Masse dar, die ziemlich unbeständig ist; schon bei vierundzwanzigstündigem Aufbewahren im Vacuumexsiccator tritt nicht unbeträchtliche Zersetzung ein. Analyse:

		Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7CJ_2NH_2$
HJ	63.15	62.58	62.59 pCt.

β -Naphtoësäureamidjodid.

Im Gegensatz zum α -Naphtonitril giebt die isomere Verbindung mit wässriger Jodwasserstoffsäure sofort ein gelbliches Additionsproduct, welches gegen Wasser ziemlich beständig ist und erst an warmes Wasser allen Jodwasserstoff abgiebt. Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_7CJ_2NH_2$
HJ	59.60	59.87	62.59 pCt.

Triphenylacetonitril.

Auffallender Weise gab das Triphenylacetonitril mit concentrirter Jodwasserstoffsäure unter keinen Bedingungen ein Additionsproduct. Höchst wahrscheinlich verhindert die grosse Anzahl negativer Gruppen die Anlagerung.

Mandelnitril und Jodwasserstoff.

Auch das Mandelnitril verbindet sich nicht mit concentrirtem Jodwasserstoff. Zahlreiche Versuche, ein Additionsproduct zu erhalten, führten auch, als mit sehr starker Abkühlung gearbeitet wurde, zu keinem Resultat.

Die im Vorigen beschriebene Bildung von Amidjodiden scheint eine allgemeine Reaction aller Nitrile zu sein; nur die beiden letzt-erwähnten Körper, das Mandelnitril und das Triphenylacetonitril zeigten diese Reaction nicht. Vornehmlich zur Trennung und Reinigung kleiner Mengen Nitril wird es zuweilen von Vortheil sein, die Jodhydrate derselben darzustellen und durch Absaugen auf Thon von den nicht in Reaction getretenen Beimengungen zu trennen. Durch Zersetzen mit Wasser können die Nitrile alsdann in Freiheit gesetzt werden. In einigen Fällen habe ich mich im Laufe dieser Arbeit der eben genannten Methode mit gutem Erfolg bedient. Zum Beispiel gelang es leicht, aus einer stark verdünnten Lösung von Benzotrinitril in Benzol durch Ausschütteln mit wenig concentrirter Jodwasserstoffsäure das Nitril als Amidjodid vom Benzol zu trennen.

Ueber weitere Derivate von Nitrilen mit Halogenwasserstoffsäuren hoffe ich in späterer Zeit berichten zu können.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

372. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung von Aminbasen auf Glyoxalnatriumbisulfit.

(Eingegangen am 6. August.)

Vor einigen Jahren ¹⁾ zeigte ich, dass bei der Einwirkung von Anilin und von α - oder β -Naphthylamin auf Glyoxalnatriumbisulfit wesentlich verschieden constituirte Verbindungen gebildet werden. Im ersteren Falle entsteht das Anilid der Anilidoessigsäure, C_6H_5NH

¹⁾ Diese Berichte XXI, 111.