

$C_8H_{16}N_2 \cdot 2H Au Cl_4 + H_2O$. Ber. C 11.43, H 2.62, Au 46.93.
Gef. » 11.18, » 2.52, » 46.96, 46.66.

Krystallwasser. Ber. 2.14. Gef. 2.29.

Das Platinsalz, $C_8H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$, krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser in orangefarbene Tafeln oder kurzen Prismen. Aus warmer verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, schmilzt es bei 239° (korr.). Es löst sich in Wasser und verdünntem Alkohol, dagegen nicht in absolutem Alkohol, Äther oder Benzol.

0.3309 g Sbst.: 0.0112 g H_2O , 0.1130 g Pt.

$C_8H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$. Ber. Pt 34.21. Gef. Pt 34.15.

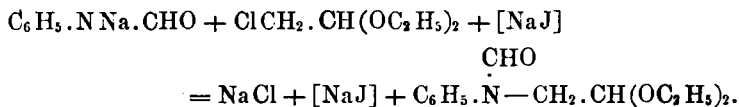
Krystallwasser. Ber. 3.16. Gef. 3.38.

678. A. Wohl und M. Lange: Über Phenylamido-acetal.

[Mitteil. aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 11. November 1907.)

Chloracetal, $ClCH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, mit Anilin im Ölbad erhitzt, reagiert erst über 160°, dann aber unter gleichzeitiger Acetalspaltung, so daß amorphe Produkte entstehen, bei denen die Aldehydgruppe mit in Reaktion getreten ist. Beim Erhitzen mit Natriumacetanilid oder Natriumformanilid tritt keine merkliche Umsetzung ein. Wird aber das Gemenge von Chloracetal mit Formanilid und Natriumalkoholat unter Zusatz von Natriumjodid zur Reaktionsbeschleunigung (vergl. A. Wohl, diese Berichte **39**, 1951 [1906]) im Rohr erhitzt, so erhält man durch Austausch von Chlor gegen den Formanilidrest ein aryliertes Amidoacetal nach folgender Reaktionsgleichung:

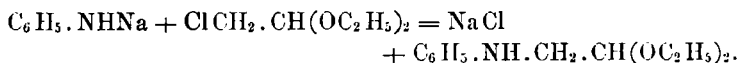


Die Reindarstellung dieses Acetals bot jedoch große Schwierigkeiten, weil dasselbe stets durch mehr oder weniger große Mengen Formanilid verunreinigt war, die sich nicht gut entfernen ließen. Die Versuche, hier ein geeignetes Trennungsverfahren zu finden, wurden abgebrochen, als sich ein anderer, bequemer Weg zum Anilidoacetal fand. Titherley¹⁾ hat 1897 angegeben, daß Natriumamid mit Anilin unter Ammoniakentwicklung das sonst kaum erhältliche Natriumanilin, $NaN \cdot C_6H_5$, bildet, und L. Meunier und E. Desparmet²⁾ haben

¹⁾ Chem. Soc. **71**, 464.

²⁾ Compt. rend. **144**, 273 [1907].

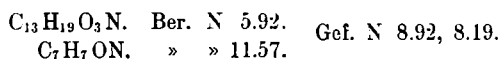
kürzlich die analog erhaltene Natriumverbindung des Diphenylamins bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzylchlorid umgesetzt. Werden nun Natriumamid, Anilin und Chloracetal mit einander in Reaktion gebracht, wobei man zur Vollendung derselben zuletzt auf 150° erhitzt, so erhält man in guter Ausbeute und Reinheit das gesuchte Anilidoacetal:



Chloracetal und Natriumformanilid.

In ein mit 70 ccm Alkohol beschicktes Schießrohr werden 4.6 g Natrium eingetragen, dann 12 g Natriumjodid, 24 g Formanilid und 30 ccm Chloracetal zugegeben und nach dem Zuschmelzen 10 Stunden auf 150—160° erhitzt. Die Titration zeigt, daß das Natriumalkoholat dann fast vollständig verbraucht ist. Der Alkohol wird verdampft, das Reaktionsgemisch mit Äther ausgezogen, der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert; es gehen unter 13 mm Druck bei 150—165° 22 g über. Die Analyse zeigt, daß ein Gemenge des Acetals mit unverändertem Formanilid vorliegt.

0.2053 g Sbst.: 16.0 ccm N (17.4°, 740 mm). — 0.2136 g Sbst.: 15.2 ccm N (17.8°, 755 mm).



Chloracetal und Anilinnatrium.

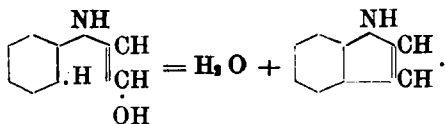
25 g feingepulvertes Natriumamid werden in einem Rundkolben (500 ccm) mit 50 ccm Äther übergossen, der Kolben mit einem Rückflußkühler versehen und zur Verdrängung der Luft Wasserstoff eingeleitet, dann durch den Kühler 75 ccm Chloracetal und hierauf im Laufe von ca. 5 Min. eine Lösung von 91 ccm Anilin in 50 ccm Äther hinzugefügt. Die Lösung färbt sich allmählich dunkelrot, und unter Aufkochen des Äthers und Ammoniakentwicklung setzt eine gelinde Reaktion ein. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und Abdestillieren des Äthers digeriert man eine halbe Stunde im Öl-bade bei 150°. Das Reaktionsgemisch wird dann einige Male mit Äther ausgelaugt, die Auszüge viermal mit Wasser gewaschen, hierauf mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende dunkelgefärbte Öl gibt, im hohen Vakuum fraktioniert, außer Anilin und 28 g Chloracetal, 51 g = 77.3 % der Theorie an reinem Anilidoacetal, auf verbrauchtes Chloracetal berechnet; es destilliert bei 0.24—0.30 mm Druck zwischen 92—94°.

0.2470 g Sbst.: 0.6238 g CO₂, 0.2007 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 758 mm). — 0.2367 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 768 mm).

$C_{12}H_{19}O_2N$. Ber. C 68.90, H 9.10, N 6.70.
Gef. » 68.88, » 9.09, » 7.14, 6.95.

Verseifung des Acetals.

Es war anzunehmen, daß durch Verseifung aus diesem Acetal der entsprechende Aldehyd, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHO$, und hieraus durch Wasserabspaltung Indol entstehen würde:



Diese Ringschließung hat sich aber nicht herbeiführen lassen. Auch die Isolierung eines monomolekularen Phenylamidoacetaldehyds gelang nicht; vielmehr tritt mit der Abspaltung der Alkoholgruppe aus dem Acetal zugleich Polymerisation des Aldehyds und Wasserabspaltung ein.

4.2 g Acetal ($\frac{2}{100}$ Mol.) werden mit 10 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter (= 5-fachnormaler) Salzsäure übergossen und die entstandene klare Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einer Minute färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend bläulichgrün; nach 2 Minuten scheidet sich unter Freiwerden von Alkohol ein weißes Öl aus, welches alsbald erstarrt, so daß die Mischung sich allmählich in einen ziemlich dicken Brei verwandelt. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wird abgekühlt, das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Es hinterbleiben 3.3 g einer bräunlichgrauen Masse, die bei 160° anfängt sich zu zersetzen und bei 185° vollständig zu einer schwarzen Flüssigkeit geschmolzen ist.

Das Rohprodukt ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, Äther, Ligroin, Petroläther; schwer löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, kaltem Eisessig, leichter in der Wärme; es fällt aus Eisessig amorph aus und löst sich zu einem Anteil leicht in Benzol, vollständig in Essigäther, Chloroform, Aceton, Nitrobenzol und Pyridin. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Chloroform gelöst, die dunkelrotbraune Lösung filtriert und mit Petroläther gefällt. Aus 2.5 g hinterbleiben 0.9 g einer grauweißen, amorphen Masse, die zwischen 215 — 245° flüssig wird. Nochmaliges Umfällen liefert 0.65 g, die um 248° sich zersetzen. Dieses Produkt wurde analysiert.

0.1225 g Sbst.: 0.3615 g CO_2 , 0.0696 g H_2O . — 0.2053 g Sbst.: 20.0 ccm N (16.5° , 764 mm).

Die Analyse ergibt, daß aus einem Mol. Phenylamidoacetaldehyd ein Mol. Wasser ausgetreten ist.

$(C_8H_7N)_n$. Ber. C 82.00, H 6.00, N 12.0.
Gef. » 80.48, » 6.36, » 11.4.

Die Molekulargröße wurde aus der Gefrierpunkterniedrigung annähernd zu $(C_8H_7N)_6$ gefunden.

| Lösungsmittel | Subst. | Gefrierpunkts- erniedrigung | M | ber. |
|-------------------------------|--------|--------------------------------|-----|------|
| 12,38 g Benzol (Konst. 51) | 0,1013 | 0,061° | 686 | 702 |
| | 0,1455 | 0,090° | 666 | |

Das Produkt zeigt nicht die Fichtenspanreaktion.

Bei Einwirkung verdünnterer Salzsäure und auch mit stärkeren Säuren (70-prozentiger Schwefelsäure) erhält man im wesentlichen dasselbe Ergebnis; in keinem Falle ist auch nur spurenweise Indol nachzuweisen. Ohne Säure wird das Acetal nicht gespalten; z. B. bleibt es nach 7-stündigem Erhitzen bei 120° und dann noch 10-stündigem Erhitzen bei 140° mit der 5-fachen Menge Wasser im Schüttelschießofen unverändert.

679. W. Marckwald: Über das Atomgewicht des Tellurs.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin.]

(Eingeg. am 26. November 1907; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Seit der Aufstellung des periodischen Systems der Elemente hat das Atomgewicht des Tellurs besonders häufig den Gegenstand gründlicher Untersuchungen gebildet, weil es höher als dasjenige des Jods gefunden worden war und sich deshalb dem System schlecht einfügt.

Eine vollständige Zusammenstellung aller Veröffentlichungen über dieses Thema hat erst kürzlich A. Gutbier¹⁾ gegeben, so daß von einer Wiederholung hier Abstand genommen werden kann. Nur die wichtigsten Ergebnisse seien hier kurz kritisch besprochen.

Die Überführung von Tellur in Telluroxyd mittels Salpetersäure hat sich nicht mit befriedigendem Erfolge zu Atomgewichtsbestimmungen verwerten lassen. B. Brauner²⁾ glaubt dies darauf zurückführen zu sollen, daß das Tellurdioxyd die letzten Reste von Stickoxyden erst bei einer Temperatur abgibt, bei der es sich zu verflüchtigen beginnt³⁾. Sehr gut übereinstimmende Werte fand er, als er den Bromgehalt im Tellurtetrabromid titrimetrisch ermittelte. Er fand

¹⁾ Sitzungsber. d. Physik.-medizin. Soz. in Erlangen **87**, 270 [1905].

²⁾ Monatsh. für Chem. **10**, 411 [1898].

³⁾ Vergl. auch Mc Ivor, Chem. News **87**, 17 [1903].