

Über die Einwirkung von Acetamid auf Phenyl- cyanamid.

Von Dr. Franz Berger.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Im Jahre 1879 veröffentlichte ich¹ die Ergebnisse einer Untersuchung über die Cyanadditionsproducte zwei- und dreifach orthotoluylylirter Guanidine und zeigte, dass dieselben ebenfalls die Fähigkeit besitzen, sich in Gegenwart der Chlorhydrate aromatischer Aminbasen in rothbraun gefärbte Verbindungen umzulagern, die den dreifach tolylylirten Guanidinen isomer sind. Es lag damals nahe, auch die einfach substituirten Guanidine der Einwirkung des Cyangases zu unterziehen, um zu sehen, ob diese im Stande wären, sich in ähnlicher Weise — wie oben berührt — umzusetzen, und was für Verbindungen durch die Umlagerung entständen. Damals hat E. Erlenmeyer sich das Studium der von ihm aufgefundenen Bildungseinfach substituirter Guanidine aus Cyanamid und den Chlorhydraten der Aminbasen auf zwei Jahre reservirt,² trotzdem bereits neun, ja sogar elf Jahre seit seiner Synthese des Guanidins aus Cyanamid und Salmiak³ vergangen waren, während welcher Zeit von ihm nichts über dieses Capitel publicirt worden war.⁴ Ich habe darauf hin sofort meine

¹ Ber. d. chem. Ges. XII, 1854.

² Ber. d. chem. Ges. XII, 1984.

³ Ann. Chem. Pharm. 146, 258 und Ber. d. chem. Ges. III, 896.

⁴ Ich erlaube mir hier auf einen Gebrauch hinzuweisen, welcher leider öfter geübt wird, und denjenigen empfindlich trifft, der gerade mit der Bearbeitung des gleichen Themas beschäftigt ist; es sind dies näm-

diesbezüglichen Arbeiten eingestellt und suchte auf einem Umwege zu den einfach substituirten Guanidinen zu gelangen. Ich glaubte nämlich durch Addition von Phenylecyanamid und Acetamid ein Phenylacetyl-guanidin erhalten zu können, welchem dann die Acetylgruppe auf irgend eine Weise zu entziehen wäre. Freilich lag auch die Möglichkeit vor, dass sich die beiden Ausgangsproducte unter Abspaltung von Wasser vereinigen könnten, um ein den Amidinen A. W. Hoffmann's¹ ähnlich gebildetes Präparat zu liefern: einen Körper, welchen man typisch — wenn ich mich dieser Bezeichnungsweise bedienen darf — als Carbophenylvinyl-triamin aufzufassen hätte.

Im Folgenden werde ich nun zeigen, dass keine der beiden Eventualitäten eingetreten ist, dass sich vielmehr eine sehr complexe Reaction abspielt, deren Klarlegung mir bis heute noch nicht gelungen ist. Ich bin um so mehr genöthigt, meine bis jetzt gewonnenen Erfahrungen der Öffentlichkeit zu übergeben, da ich mich leider längere Zeit nicht mehr mit diesem Gegenstande befassen kann.

Bevor ich auf die Reaction näher eingehe, sei es mir gestattet, einige Worte über das Phenylecyanamid vorzubringen. Dasselbe wurde nach der von mir angegebenen Methode dargestellt² und nach circa 4—5tägigem Stehen über Schwefelsäure

lich die aus verschiedenen Gründen beliebten kurzen Mittheilungen, dass eine Verbindung dargestellt worden ist. Die Umstände, unter welchen sie sich bildet etc., werden einfach verschwiegen, und deshalb meine ich, dass demjenigen, welcher eine genau beschriebene Methode zur Darstellung des fraglichen Körpers angibt, viel eher die Priorität einzuräumen sei, möge er auch erheblich später seine Erfahrungen mittheilen, als demjenigen, welcher die Wissenschaft bloss um den Namen einer Verbindung bereichert, und deren Präparation ziemlich häufig einem andern Forscher mit allem Aufwand an Geld und Zeit zu ermitteln überlässt. So ist es auch mit obiger Reaction. Ich habe seiner Zeit (l. c.) unter genau beschriebenen Verhältnissen nicht Monotolylguanidin, sondern Ditolylharustoff erhalten. Herr Erlenmeyer hat nun nach Ablauf der vorbehaltenen zwei Jahre (Ber. d. chem. Ges. XIV, 1869) die lakonische Mittheilung gemacht, dass er Monotolylguanidin nach seiner Reaction erhalten habe, ohne über das Wie bis heute etwas veröffentlicht zu haben.

¹ Sitzungsber. Berl. Akad. 1865, 649.

² Monatshefte f. Chem. V. 219.

im Vacuum zur Reaction verwendet. Mich auf die Versuche E. Drechsel's¹ beziehend, welcher Acetamid und Cyanamid in alkoholischer Lösung in geschlossenen Röhren aufeinander mit negativem Erfolge einwirken liess, stellte ich die Reaction in der Weise an, dass ich Phenylcyanamid und Acetamid in molecularem Verhältnisse (2 : 1 Gewichtstheile) in einem Kölbchen abwog, das mit einem Kühlrohre versehen war, und dann über freiem Feuer vorsichtig anwärmte. Nachdem der Inhalt vollständig geschmolzen, findet eine lebhaftere Reaction statt, wobei Gase, von ammoniakalischem Geruche entweichen. Sobald die Reaction nachgelassen hat, wird weiter erhitzt und ungefähr zwei Stunden im gelinden Sieden erhalten. In der Kühlröhre bildet sich ein weisses Sublimat, während fortwährend Dämpfe von ammoniakalischem Geruche sich verflüchtigen, neben welchem Geruche auch derjenige nach Nitrilen auftritt. Nach angeführter Zeit lässt man erkalten und findet durch die Wage einen Gewichtsverlust von 6 — 7% vom Gewichte der Ausgangsmaterialien. Der Inhalt des Kolbens hat eine gelbgrüne Farbe, sowie zähe Consistenz angenommen. Er wird nun mehrfach mit siedendem Wasser ausgezogen, wodurch 25 — 30%² in Lösung gehen. Sobald von Wasser nichts mehr aufgenommen wird, behandelt man den Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol so lange, bis die Filtrate ungefärbt ablaufen. Auf diese Weise erhält man als Unlösliches 7 — 8%. Die alkoholische Lösung wird hierauf mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, welcher ein Chlorhydrat ausfällt, das — als freie Base gerechnet — 12 — 14% beträgt. Das hiebei entstehende Filtrat wird endlich mit Natriumcarbonat abgesättigt und nach der Abscheidung des Kochsalzes mit einem bedeutenden Überschusse von Wasser versetzt, wodurch eine Fällung entsteht, deren Gewicht circa 15% ausmacht. Die noch fehlenden 25 — 30% konnten in keiner irgend fassbaren Form nachgewiesen werden.

Bevor ich nun dazu übergehe, die hier nur angedeuteten Substanzen näher zu beschreiben, will ich noch Einiges über die

¹ Journl f. prakt. Chem. N. F. 11, 325.

² Die angeführten Procentzahlen sind stets auf das Gewicht der ursprünglich angewendeten Ausgangsmaterialien berechnet.

Ausführung der Elementaranalysen mittheilen. Zu denselben wurde die Substanz stets bei 100° im Vacuum getrocknet, wo es später nicht ausdrücklich anders angegeben ist. Die Bestimmungen von Kohlen- und Wasserstoff wurden theils im Bajonnettrohre, theils im beiderseits offenen Rohre im Sauerstoffströme ausgeführt; die bei letzterer Art erhaltenen Zahlen sind etwas kleiner, als die nach ersterer. Die Bestimmung des Stickstoffs geschah stets nach Dumas¹, während sich die Methode von Carius für die Halogenbestimmungen hier ganz unbrauchbar erwies, insofern selbst nach 8—10stündigem Erhitzen auf 250° und darüber die organische Substanz nicht vollständig zerstört war. Dafür lieferten mir die Bestimmungen der Halogene mit Kalk, sowie nach der von H. Schiff modificirten Methode Piria's¹ sehr gut übereinstimmende Resultate. Besonders glaube ich die letztere Methode wegen ihrer leichten Ausführbarkeit den Fachgenossen bestens empfehlen zu können, denn in Verbindung mit der eleganten titrimetrischen Bestimmung der Halogene nach J. Volhard² ist eine Analyse in kürzester Zeit ausgeführt. Freilich eignet sich die Methode zur Titrirung des Chlors in Platindoppelsalzen nur dann, wenn man das Platin vorher vollkommen entfernt hat.

Nach diesen Bemerkungen gehe ich dazu über, die Untersuchungen der auf oben beschriebenen Wege erhaltenen Körper darzulegen, indem ich zuerst das Sublimat, dann den wässerigen Auszug, den alkoholischen Auszug und endlich den unlöslichen Rückstand hinsichtlich ihrer weiteren Verarbeitung vornehme.

A. Sublimat.

Das in der Kühlröhre befindliche Sublimat — eine weisse, faserige Masse, den Eisblumen ähnlich — wird aus derselben herausgekratzt und zwischen Filtrirpapier mehrmals stark gepresst, wodurch von dem Papiere eine Flüssigkeit mit deutlichem Nitrilgeruche aufgenommen wird. Nach dieser Behandlung wurde die Substanz unter eine Glocke über Ätzkali gestellt, wobei sie sich verflüchtigte. Sie wurde dann direct der Analyse unterworfen.

¹ Liebig's Ann. d. Chem. 195, 293.

² Ebendasselbst: 190, 1 ff.

I. 0.8308 Grm. Substanz gaben 3.3792 Grm. eines Platindoppelsalzes, welches nach dem Glühen 1.4748 Grm. Platin hinterliess.

	Berechnet für 2 (NH ⁴ Cl)PtCl ⁴	Gefunden
Pt ⁰ /o	43.83	43.64

II. 0.5607 Grm. Substanz gaben 0.2740 Kohlendioxyd.

Berechnet für		Gefunden	
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{ONH}^4 \quad \text{ONH}^4 \end{array}$		I.	II.
NH ³ /o	43.59	35.42	31.20 —
CO ² /o	56.41	45.83	— 48.87

Aus diesen Daten ergibt sich unzweifelhaft, dass das Sublimat nicht carbaminsaures Ammon, sondern Ammoniumcarbonat ist, welches bereits beträchtliche Mengen von saurem kohlen-sauren Ammon enthält.¹

Leider war es mir nicht möglich, diejenige Substanz, welche den Nitrilgeruch besitzt, isoliren zu können, da sie in zu geringer Menge auftritt; ich glaube sie als Aceto- oder Propionitril anzusprechen zu müssen.

B. Wässriger Auszug.

Der wässrige Auszug erstarrt nach dem Einengen und Erkalten zu einer blättrig krystallisirten Masse. Diese Krystalle wurden abfiltrirt, und aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt; sie besitzen dann lebhaften Glanz, fühlen sich fettig an und zeigen einen Schmelzpunkt von 114—115° (unc.), nachdem sie schon bei 112° (unc.) erweichen. Da diese Eigenschaften auf Acetamid hindeuten, so wurde die gesammte Menge zur Reinigung einer Destillation unterworfen, wobei alles bei 292—293° (unc.) überging, um sofort in der Vorlage zu einer strahligen Krystallmasse zu erstarren. Das erstarrte Destillat wurde endlich in möglichst

¹ Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, VI. Aufl., 1. Bd., 2. Abt., Seite 513.

wenig siedendem Benzol gelöst, woraus es beim Erkalten in prächtvoll glänzenden Nadeln ausfiel, die sehr leicht sublimiren und den unveränderten Schmelzpunkt von 114—115° (unc.) besitzen.

0·2348 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, lieferten 22·9 Ccm. Stickstoff bei 23° C und 740·3 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für C ⁶ H ⁵ .NH. C ² H ³ O	Gefunden
N ^o / _o	10·37	10·68

Wegen des mit den Angaben ¹ differirenden Schmelzpunktes — es konnte ja ein Isomeres des Acetanilids vorliegen — wurde eine Bestimmung der Essigsäure ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure stark angesäuert, der Destillation unterworfen; das Destillat wurde hierauf nach Vollendung der Operation unter Zusatz von einem Tropfen Phenolphthaleïn mit Natronlauge titirt.

1·0279 Grm. Substanz lieferten ein Destillat, welches 76·85 Ccm. Natronlauge zur Sättigung brauchte (1 Ccm. = 0·0038976 Grm. NaOH).

	Berechnet für C ⁶ H ⁵ .NH. C ² H ³ O	Gefunden
C ² H ³ O ^o / _o	31·85	31·33

Das titirte Destillat wurde hierauf in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand bei 150° getrocknet und das Natrium als Natriumsulfat bestimmt. Aus den hierbei erhaltenen Zahlen geht hervor, dass bei der Destillation Essigsäure abgespalten wurde.

0·6620 Grm. Rückstand bei 150° getrocknet ergaben 0·5781 Grm. Natriumsulfat.

	Berechnet für C ² H ³ O ² Na	Gefunden
Na ^o / _o	28·05	28·29

Die nach dem Übertreiben der Essigsäure verbleibende stark schwefelsaure Lösung wurde endlich mit Kalilauge

¹ Beilstein, Handbuch der organischen Chemie 896; Smp. 112°.

übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurück bleibende Öl — alle charakteristischen Eigenschaften des Anilins zeigend — wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand neuerdings mit Wasser aufgenommen, filtrirt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Platinchlorid im Überschusse versetzt. Es fällt ein gelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, der nach dem Abfiltriren zuerst mit Ätheralkohol, dann mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet wird.

0.6009 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen
0.1967 Grm. Platin.

	Berechnet für	
	$2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt ⁰ / ₀	32.64	32.73

Aus diesen Daten lässt sich mit Gewissheit der Schluss ziehen, dass der in Wasser lösliche Theil des Reactionsproductes nichts Anderes als Acetanilid ist. !Übrigens scheint mir noch ein zweiter Körper darin enthalten zu sein, denn beim Umkrystallisiren des Acetanilids aus Wasser oder beim Eindampfen der wässerigen Mutterlauge schieden sich gelbbraun gefärbte Öltropfen ab, welche beim Erkalten zu krystallinischen Massen erstarrten. Die so erhaltene Substanz — leicht löslich in kaltem Alkohol — lässt sich im Gegensatze zum Acetanilid nicht aus Benzol umkrystallisiren, konnte aber wegen der geringen Mengen, welche erhalten wurden, nicht der Analyse unterworfen werden.

C. Alkoholischer Auszug.

Der nach dem Behandeln mit heissem Wasser verbliebene Rückstand wird so lange mit kochendem absolutem Alkohol erschöpft, bis die ablaufenden Filtrate ungefärbt erscheinen. Auf dem Filter bleibt ein grügelber bis graugrüner, körniger Rückstand, während die Lösung hell gelbgrün gefärbt ist. Diese wird nun durch Abdestilliren des Alkohols stark eingeengt; nach dem Erkalten wird ein Strom trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich anfangs schwach und allmählig bei fortschreitender Steigerung des Salzsäuregehaltes wird sie trübe und scheidet weisse Flocken aus. Sobald die Lösung

ölig und roth geworden ist, unterbricht man das Einleiten und lässt circa zwölf Stunden stehen. Nach dieser Zeit wird mit Hilfe einer Pumpe filtrirt und mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, wodurch auf dem Filter eine weisse, feinkörnige Masse zurückbleibt, welche das salzsaure Salz einer neuen Base darstellt. Dasselbe wird aus heissem absolutem Alkohol, der mit Salzsäure angesäuert ist, mehrfach umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel das Chlorhydrat beim Erkalten in weissen, seidenglänzenden Nadeln ausfällt. Diese zerfallen langsam beim Liegen über Schwefelsäure im Vacuum, schneller beim Trocknen bei 100° im Vacuum unter Trübwerden in ein Haufwerk feiner, verfilzter Nadelchen, welche den constanten Schmelzpunkt von 254—256° (unc.) zeigen. Eine grosse Anzahl von Elementaranalysen zwingt mich, die seiner Zeit für dieses Salz aufgestellte Formel¹ zu verwerfen, da die nach den verschiedenen Methoden durchgeführten Chlorbestimmungen stets um nahezu 1⁰/₀ weniger ergeben haben, als die damalige Formel verlangte.

- I. 0.2546 Grm. Substanz mit Bleichromat verbrannt, gaben 0.5906 Grm. Kohlendioxyd und 0.1256 Grm. Wasser.
- II. 0.2261 Grm. ebenso behandelt, gaben 0.5249 Grm. Kohlendioxyd und 0.1163 Grm. Wasser.
- III. 0.2305 Grm. ebenso behandelt, gaben 0.5385 Grm. Kohlendioxyd und 0.1147 Grm. Wasser.
- IV. 0.2903 Grm. im beiderseits offenen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0.6682 Grm. Kohlendioxyd und 0.1375 Grm. Wasser.
- V. 0.2983 Grm. ebenso behandelt, gaben 0.6895 Grm. Kohlendioxyd und 0.1428 Grm. Wasser.
- VI. 0.2016 Grm. gaben 36.2 Ccm. Stickstoff bei 13° C. und 749.9 Mm. Barometerstand.
- VII. 0.2064 Grm. gaben 37.4 Ccm. Stickstoff bei 16° C. und 750.6 Mm. Barometerstand.
- VIII. 0.2175 Grm. gaben. 40.2 Ccm. Stickstoff bei 13° C. und 742.2 Mm. Barometerstand.

¹ Ber. d. chem. Ges. XIV, 1257.

- IX. 0.2303 Grm. gaben 42.2 Ccm. Stickstoff bei 12.5° C. und 740.7 Mm. Barometerstand.
 X. 0.2222 Grm. gaben 42.4 Ccm. Stickstoff bei 21.5° C. und 755 Mm. Barometerstand.
 XI. 0.2405 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0.0931 Grm. Chlorsilber.
 XII. 0.2485 Grm. gaben ebenso behandelt 0.0931 Grm. Chlorsilber.
 XIII. 0.3728 Grm. gaben nach der Methode Piria-Schiff bestimmt 0.1421 Grm. Chlorsilber.
 XIV. 0.3328 Grm. gaben ebenso behandelt 0.1325 Grm. Chlorsilber.
 XV. 0.3342 Grm. gaben ebenso behandelt 0.1282 Grm. Chlorsilber.

Zu diesen Analysen ist noch zu bemerken, dass für I, II, III, VI, VII, XI und XII die Substanz bei 100°, für die übrigen bei 100° im Vacuum getrocknet worden ist. Aus den bei den Analysen gefundenen Werthen berechnet sich nun die procentische Zusammensetzung wie folgt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C %	63.27	63.32	63.72	62.78	63.04	—	—	
H %	5.48	5.72	5.53	5.26	5.32	—	—	
N %	—	—	—	—	—	20.90	20.82	
Cl %	—	—	—	—	—	—	—	
	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
C %	—	—	—	—	—	—	—	—
H %	—	—	—	—	—	—	—	—
N %	21.29	21.11	21.54	—	—	—	—	—
Cl %	—	—	—	9.58	9.27	9.43	9.85	9.49

	Gefunden im Mittel	Berechnet für		
		$C^{39}H^{39}N^{11}Cl^2$	$C^{39}H^{41}N^{11}Cl^2$	$C^{39}H^{37}N^{11}Cl^2$
C %	.. 63.27	63.93	63.76	64.11
H %	.. 5.46	5.33	5.59	5.07
N %	.. 21.13	21.04	20.98	21.10
Cl %	.. 9.52	9.70	9.67	9.72

Aus dieser Zusammenstellung scheint mir hervorzugehen, dass dem Chlorhydrate wohl nur die Formeln $C^{39}H^{39}N^{11}Cl^2$ oder $C^{39}H^{37}N^{11}Cl^2$ zukommen dürften. Bei einem so hohen Moleculargewichte ist es natürlich nicht möglich, durch die Analyse den Mehr- oder Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff feststellen zu können. Überhaupt theile ich diese Formeln nur als Ausdruck der gefundenen Zahlen mit, wenngleich der hohe Schmelzpunkt der untersuchten Verbindung, sowie ein später zu beschreibendes Bromproduct den oben berechneten Formeln als Stütze dienen dürften.

Wie schon oben erwähnt, zerfallen die glänzenden Krystalle des Chlorhydrats aus absolutem, völlig wasserfreiem Alkohol bei längerem Liegen über Kalk, Schwefelsäure oder beim Trocknen bei 100° in eine Masse feiner, verfilzter Nadeln unter vollständiger Trübung. Dabei ist nun ein bedeutender Gewichtsverlust zu constatiren, der von Krystallalkohol herrühren dürfte. Es wurden bei einem Versuche nachstehende Werthe gefunden, wobei nur zu bemerken ist, dass die Probe für die zweite Bestimmung sich einen Tag länger über Schwefelsäure befand.

I. 0.3503 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 100° im Vacuum 0.0650 Grm.

II. 0.4146 Grm. ebenso behandelt verloren 0.0696 Grm.

Daraus berechnet sich für:

$C^{39}H^{37}N^{11}Cl^2 + 3\frac{1}{2}C^2H^6O$	Gefunden I.
C^2H^6O % 18.07	18.57
$C^{39}H^{37}N^{11}Cl^2 + 3C^2H^6O$	Gefunden II.
C^2H^6O % 15.90	16.79

Wird das oben beschriebene Chlorhydrat vom Schmelzpunkte $254-256^\circ$ (unc.) in kochendem, möglichst starkem Alkohol gelöst, die Lösung heiss mit so viel Kalilauge versetzt, dass gerade alkalische Reaction auftritt, und dann nach kurzem Aufkochen filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten kleine Krystallnadeln aus, welch selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt von 222° (unc.) nicht verändern. Die Base ist in Eisessig und Äther leicht löslich in der Kälte, ziemlich lös-

lich in kochendem Äthyl- und Amylalkohol und Benzol. Für die Reinigung hat es sich am besten erwiesen, die Base in heissem Eisessig zu lösen und nach dem Filtriren so lange mit kochendem Wasser zu versetzen, bis eine bleibende Trübung eintritt. Beim Erkalten krystallisiren lebhaft glänzende Nadeln aus, die vielleicht ein essigsames Salz darstellen, denn nach dem Abfiltriren und Stehen über Kalk werden sie allmählig undurchsichtig und zerfallen endlich beim Trocknen bei 100° im Vacuum in ein feinkörniges Krystallpulver unter steter Abgabe von Essigsäure. Die Analysen der aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Daten:

- I. 0.2304 Grm. Substanz gaben 0.6056 Grm. Kohlendioxyd und 0.1163 Grm. Wasser.
- II. 0.2101 Grm. gaben 0.5474 Grm. Kohlendioxyd und 0.1074 Grm. Wasser.
- III. 0.2088 Grm. gaben 43.4 Ccm. Stickstoff bei 15° C. und 748.2 Mm. Barometerstand.
- IV. 0.1545 Grm. gaben 23 Ccm. Stickstoff bei 20° C. und 745 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für		Gefunden				
	C ³⁹ H ³⁷ N ¹¹	C ³⁹ H ³⁵ N ¹¹	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C %	71.02	71.23	71.69	71.06	—	—	71.38
H %	5.61	5.33	5.61	5.68	—	—	5.65
N %	23.37	23.44	—	—	23.92	23.18	23.55

Lässt man die aus Essigsäure umkrystallisirte Substanz einige Zeit über Kalk stehen und trocknet sie dann bei 100° im Vacuum, so kann ein Verlust bis zu 25% constatirt werden, wiewohl auch hier schon beim Liegen über Kalk eine allmähliche Gewichtsabnahme zu bemerken ist.

Die soeben mitgetheilten Analysen erweckten in mir einige Zeit die Auffassung, dass der vorliegende Körper nichts Anderes als Triphenylmelamin wäre. In Anbetracht dessen jedoch, dass von A. W. Hoffmann¹ der Schmelzpunkt derselben zu 162—163° angegeben wird, ferner dass sich mit Platinchlorid ein krystalli-

¹ Ber. d. chem. Ges., III, 267.

sirtes Platindoppelsalz bildet und endlich eine alkoholische Lösung des Triphenylmelamins durch kurzes Kochen mit Salzsäure in eine solche von Triphenylecyanurat übergeht, konnte ich mit vollster Sicherheit annehmen, dass die von mir beschriebene Base ganz verschieden ist von dem Polymeren des Phenylcyanamids.

Versuche, welche angestellt wurden, mit Quecksilberchlorid, Silbernitrat in neutraler oder ammoniakalischer Lösung und Platinchlorid in salzsaurer Lösung Doppelsalze zu erhalten, schlugen gänzlich fehl. Versetzt man hingegen eine essigsäure Lösung der Base mit Kaliumbichromat oder mit Chromsäure, so entsteht ein licht orangegelber Niederschlag — aus feinen Nadeln bestehend — der sich beim Umkrystallisiren aus Essigsäure unter allmäliger Reduction der Chromsäure zersetzt, so dass von Analysen des Chromats, welche entschieden hätten Aufschluss über die Moleculargrösse der Base geben können, abgesehen werden musste.

Nicht besser ergeht es mit dem Picrate. Wird eine ätherische Lösung der Base mit einer solchen von Picrinsäure vermischt, so entsteht sofort ein eigelber Niederschlag, der in langen, dünnen Nadeln krystallisirt. An der Pumpe abgesaugt und mit Äther gewaschen, krystallisirt er aus siedendem Benzol in feinen Nadeln von eigelber Farbe, einen Schmelzpunkt von 238—240° (unc.) zeigend, nachdem schon oberhalb 225° Erweichung eintritt. Leider ergeben die Analysen Zahlen, die auf gar keine Formel stimmen, welche mit derjenigen der freien Base in irgend einem Zusammenhange stünde.

Löst man die freie Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.) in kaltem Eisessig und setzt unter Umschütteln tropfenweise Brom hinzu, so wird dasselbe lebhaft aufgenommen. Bei bleibender Färbung der Lösung trübt sich dieselbe allmähig und erstarrt nach 12-stündigem Stehen zu einem Breie. Derselbe wird an der Pumpe abfiltrirt und so lange mit Eisessig gewaschen, bis das auf dem Trichter befindliche Product weiss geworden ist. Dasselbe wird nun in heissem Eisessig, in welchem es sehr schwer löslich ist, gelöst und fällt beim Erkalten in kleinen Körnern aus, die sich unter dem Mikroskope als ein Haufwerk von moosartig verzweigten Nadelchen darstellen. Der Schmelzpunkt der so

gereinigten Substanz, konnte nicht bestimmt werden, weil dieselbe bei 250° (unc.) noch keine Veränderung zeigte. Die mit dem bei 100° im Vacuum getrockneten Körper ausgeführten Analysen ergaben Werthe, welche nach meiner Ansicht die oben festgestellte Formel der freien Base stützen, indem sie auf ein sechsfach bromirtes Product hinweisen.

- I. 0.3961 Grm. Substanz gaben 0.1074 Grm. Wasser; Kohlenstoffbestimmung verunglückte.
- II. 0.3008 Grm. ergaben 37.2 Ccm. Stickstoff bei 21.5° C. und 755.5 Mm. Barometerstand.
- III. 0.2522 Grm. lieferten bei der Bestimmung mit Kalk 0.2477 Grm. Bromsilber.
- IV. 0.2553 Grm. verbrauchten — nach der Methode Piria-Schiff verbrannt und nach Volhard titirt — 13.444 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0.0079669 Grm. Brom).

Daraus ergeben sich durch Rechnung folgende Werthe, welche mit den für $C^{39}H^{31}N^{11}Br^6$ oder $C^{39}H^{29}N^{11}Br^6$ verlangten ziemlich gut übereinstimmen:

	Berechnet für		Gefunden			
	$C^{39}H^{31}N^{11}Br^6$	$C^{39}H^{29}N^{11}Br^6$	I.	II.	III.	IV.
C %	41.31	41.38	—	—	—	—
H %	2.73	2.56	3.01	—	—	—
N %	13.59	13.62	—	13.94	—	—
Br %	42.37	42.44	—	—	41.79	41.95

Das Bromproduct ist äusserst schwierig löslich in siedendem absolutem Alkohol, Benzol und Essigäther. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali löst es sich langsam auf, aus welcher Lösung nach einigem Kochen durch Wasser ein Körper in röthlich weissen Flocken ausgefällt wird. Mangel an Material liess mich von weiteren Versuchen abstehen.

Erhitzt man 1 Theil der Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.) mit 8—10 Theilen Essigsäure-Anhydrid unter Zusatz von etwa 1 Theil geschmolzenem Natrium-Acetat ungefähr zwei Stunden in einem Kölbchen, welches mit einem Kühlrohre versehen ist, über freiem Feuer, so erstarrt das Gemisch nach dem Erkalten zu einer gelatinösen Masse, in welcher weisse Körner eingebettet

sind. Beim Versetzen mit einem bedeutenden Überschusse von Wasser fällt ein schweres Öl aus, das beim gelinden Erwärmen zu weissen Flocken erstarrt. Werden dieselben aus heissem absolutem Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisirt, so erhält man beim Erkalten prachtvoll irisirende Blättchen von der Form unregelmässiger Vierecke. Der unscharfe Schmelzpunkt derselben liess die Vermuthung aufkommen, dass die Substanz nicht einheitlich sei, und es gelang in der That, das vorliegende Acetylproduct durch langsames Verdunsten einer absolut alkoholischen Lösung in zwei Verbindungen zu trennen. Ich neige jedoch der Ansicht zu, dass durch den Alkohol vielleicht eine Abspaltung von Acetylgruppen platzgreift, denn die eine der getrennten Verbindungen zeigte einen Schmelzpunkt, welcher sich demjenigen der angewendeten Base näherte.

Ebenso wenig gelang es, ein Nitrosoprodukt darzustellen, denn als zu diesem Ende in eine Eisesiglösung der freien Base bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln fein gepulvertes Kaliumnitrid eingetragen wurde, konnte bei weiterer Verarbeitung nur die freie Base zurtückgewonnen werden.

Ein ganz eigenthümliches Verhalten zeigt die Base gegen Salpetersäure. Ich habe bereits oben erwähnt, dass es nicht gelingt, nach der Methode von Carius im Chlorhydrate das Chlor gewichtsanalytisch zu bestimmen, dass vielmehr stets ein äusserst beständiger gelber Körper gebildet wird. Ich habe versucht, ihn in grösserer Menge darzustellen, indem ich die freie Base in concentrirter Schwefelsäure löste und nun unter beständiger Abkühlung ungefähr das gleiche Volumen concentrirter Salpetersäure zusetzte. Nach öfterem Umschütteln, wobei die Temperatur nicht über 40° stieg, wurde die Lösung circa zwölf Stunden einer Temperatur von beiläufig -5° ausgesetzt, nach welcher Zeit sich gelbe Flocken ausgeschieden hatten. Es wurde nun die gesammte Masse in eine bedeutende Menge kalten Wassers gegossen, durch welche Procedur sich die Fällung bedeutend vermehrte. Nach dem Abfiltriren wurde so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis jede saure Reaction verschwunden war. Lösungsversuche zeigten, dass das gebildete Product in allen Agentien selbst bei Kochhitze schwer löslich ist; zum Umkrystallisiren eignete sich noch am besten kochender Eisessig, der beim

Erkalten grünlichgelbe schleimige Flocken ausfallen liess, welche unter dem Mikroskope undeutliche Krysallisation zeigten. Charakteristisch für diesen Körper ist sein Verhalten gegen Alkalien: er wird durch dieselben sofort dunkelroth gefärbt, welche Eigenschaft mich zuerst glauben machte, das von R. Gnehm dargestellte Hexanitrodiphenylamin¹ unter den Händen zu haben, das bekanntlich mit Ammoniak den rothbraunen Farbstoff Aurantia liefert. Allein der Versuch der Schmelzpunktsbestimmung belehrte mich bald über die Verschiedenheit beider Verbindungen; während das zuletzt erwähnte Product bereits bei 238° unter Zersetzung schmelzen soll, ist die von mir dargestellte Substanz bei 250° (unc.) noch ganz unverändert. Übrigens entsteht sie auch noch beim Lösen und Kochen der freien Base mit Salpetersäure und nachheriges Ausfällen durch Wasser, sowie beim Erwärmen einer Lösung der Base in Eisessig mit rother, rauchender Salpetersäure.

Etwas mehr Aufschluss über die Constitution der Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.) dürfte man durch Oxydation derselben in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat erhalten, denn dasselbe wird bei Siedhitze begierig zu Manganhyperoxyd reducirt. Nur muss bei diesem Processe stets genügend Wasser vorhanden sein, da eine Eisessiglösung selbst nach stundemlangem Kochen bloss eine rothbraune Färbung ohne jede Abscheidung von Braunstein zeigt.

Auffallend ist endlich das Verhalten dieser hochmolecularen Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.), respective deren Chlorhydrate gegen Salzsäure bei höherer Temperatur und unter Druck. Mit dem zehnfachen Gewichte 20%iger Salzsäure während zehn Stunden auf 150° erhitzt, ergibt sich nur eine partielle Zersetzung. Die Röhre öffnen sich ohne Druck und nach dem Übersättigen des sauren Inhaltes derselben mit Ätzkali kann mit Leichtigkeit durch Chlorkalk Anilin nachgewiesen werden, während man circa 75% der angewendeten Substanz unverändert aurück-erhält. Besser, jedoch ebenfalls nicht vollständig, ist die Zersetzung bei Anwendung der 5fachen Menge rauchender Salzsäure und einer Temperaatur von 140—150°. Die Röhren öffnen sich

¹ Ber. d. chem. Ges. VII, 1399.

unter schwachem Druck. Nach dem Übersättigen mit Alkali wird das Anilin durch Wasserdampf abgeblasen, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt und letzterem mit schwach salzsaurem Wasser das Anilin entzogen. Die salzsaure Lösung wird nun stark eingengt und mit Platinchlorid versetzt, wodurch ein hellgelber Niederschlag von feinen, zu lebhaft glänzenden Blättchen vereinigten Nadeln ausfällt, der nach dem Abfiltriren und Waschen bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen wird.

I. 0.4873 Grm. Platindoppelsalz hinterliessen nach dem Glühen 0.1589 Grm. Platin.

II. 0.7090 Grm. Platindoppelsalz hinterliessen 0.2302 Grm. Platin.

	Berechnet für	Gefunden	
	$2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$	I.	II.
Pt %	32.64	32.61	32.47

Der nach dem Abblasen des Anilins verbliebene Rückstand stellte sich als unzersetzte Substanz heraus.

Erst als das Chlorhydrat mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure zehn Stunden auf 200—250° erhitzt wurde, trat vollständige Zersetzung ein. Unter starkem Drucke öffneten sich die Rohre, deren Inhalt ein gallertiges Aussehen angenommen hatte. Beim Übersättigen mit Alkali konnte deutlich neben dem Geruche nach Anilin auch noch der nach Ammoniak wahrgenommen werden. Es wurde daher mit Wasserdampf destillirt, wobei das Übergehende in einer mit verdünnter Salzsäure versehenen Woulff'schen Flasche aufgefangen wurde. Das Destillat wurde zur Trockne eingedampft und die nun erhaltene Salzmasse mehrfach mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der auf diese Weise erhaltene Rückstand wurde nach dem Lösen in Wasser und Übersättigen mit Alkali der Destillation unterzogen. Das jetzt entstehende Destillat wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgefangen, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und nach dem neuerlichen Aufnehmen mit Wasser etc. mit Platinchlorid versetzt. Das abfiltrirte und der Analyse unterworfenen Platindoppelsalz gab Werthe, welche auf Platinsalmiak stimmen.

0.4435 Grm. Platindoppelsalz ergaben nach dem Glühen 0.1951 Grm. Platin.

	Berechnet für $2(\text{NH}_4\text{Cl})\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt %	43·83	43·99

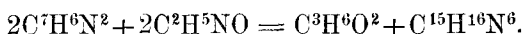
Die Menge des auf diese Art gefundenen Ammoniaks betrug ungefähr 1·5% vom Gewichte des angewendeten Chlorhydrats. Die alkoholische Lösung, welche nach der Abscheidung des Salmiaks erhalten worden war, wurde eingedampft und der Rückstand — in Wasser gelöst — nach dem Übersättigen mit Alkali der Destillation unterworfen. Es ging jetzt eine milchige Flüssigkeit über, welche alle Eigenschaften des Anilins zeigte (Verhalten gegen Chlorkalk und gegen Chlorkalk und Schwefelammonium). Dieselbe wurde mit Salzsäure versetzt, zur Trockne eingedampft und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. So wurde eine Menge Anilin in Form seines salzsauren Salzes bestimmt, welche ungefähr 35% vom Gewichte des ursprünglichen Chlorhydrates vom Schmelzpunkte 254—256° (unc.) ausmachte

Die nach dem Abblasen des Ammoniaks und Anilins aus dem ursprünglichen Zersetzungsproducte erhaltene alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockniss eingedampft. Der jetzt entstandene Rückstand — eine bedeutende Menge Chlorkalium enthaltend — wurde hierauf mehrfach mit siedendem absolutem Alkohol contrahirt und die alkoholischen Filtrate zur Trockne eingedampft. So konnten kleine Mengen einer braunrothen, anscheinend krystallinischen Masse erhalten werden, die aber zu gering waren, um damit auch nur Reinigungsversuche anzustellen.

Ich wende mich nun zur Beschreibung desjenigen Körpers, welcher ebenfalls in dem alkoholischen Auszuge des Reactionsproductes von Acetamid auf Phenylecyanamid enthalten ist. Das nach der Abscheidung des Chlorhydrates der Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.) resultirende, stark salzsaure Filtrat wird nun mit festem Natriumcarbonat abgesättigt. Das entstandene Kochsalz wird abfiltrirt und gut mit absolutem Alkohol gewaschen, während die Filtrate durch Abdestilliren des Alkohols stark eingengt und endlich mit einem bedeutenden Überschusse von Wasser versetzt werden. Dadurch wird eine Substanz in weissen

käsigen Flocken gefällt, die man nach dem Abfiltriren und Trocknen mit Eisessig behandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur macht sich bereits eine Einwirkung erkenntlich — wahrscheinlich Salzbildung — denn während sich ein Theil unter merkbarer Wärmeentwicklung löst, bleibt der grössere Theil als zusammengebackene Masse zurück. Man erhitzt zum Kochen und versetzt die Essiglösung nach dem Filtriren so lange mit siedendem Wasser, bis eine deutliche Opalescenz eintritt. Beim Erkalten schiessen lebhaft glänzende Nadeln an, die bereits im Vacuum über Kalk zu einem körnigen Pulver zerfallen und den Schmelzpunkt $212\text{—}213^\circ$ (unc.) besitzen, der sich selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren nicht ändert.

Wird nun dieser Körper in möglichst wenig siedendem und salzsäurehaltigem Alkohol gelöst, so fallen beim Erkalten prachtvoll glänzende Nadeln aus, welche sich unter dem Mikroskope als langgestreckte Prismen erweisen und einen Schmelzpunkt von 252° (unc.) zeigen. Damit angestellte Analysen ergeben im Verhältnisse zum früher beschriebenen Chlorhydrate eine sehr einfache Formel: nämlich $\text{C}^{15}\text{H}^{17}\text{N}^6\text{Cl}$, welche Verbindung auf folgende Weise entstanden gedacht werden könnte:



Die hierbei entstehende Propionsäure ist freilich nicht nachgewiesen worden, doch konnte sie vielleicht in Form von Propionanilid auftreten, dessen Vorhandensein ich im wässerigen Auszuge anzunehmen geneigt bin, denn jene oben erwähnten gelben Öltröpfchen glaube ich dafür halten zu dürfen, da der Schmelzpunkt des Propionanilids zu 92° angegeben wird.¹

- I. 0.2685 Grm. Substanz gaben 0.5554 Grm. Kohlendioxyd und 0.1284 Grm. Wasser.
- II. 0.2300 Grm. lieferten 52.7 Cem. Stickstoff bei 14.3° C. und 746.3 Mm. Barometerstand.
- III. 0.2967 Grm. gaben mit Kalk verbrannt 0.1365 Grm. Chlorsilber.
- IV. 0.3578 Grm. verbrauchten — nach der Methode Piria-Schiff verbrannt und nach Volhard titrirt — 11.3 Cem. Silbernitrat (1 Cem. = 0.003568 Grm. Chlor).

¹ Beilstein, Handbuch der org. Chemie 900.

	Berechnet für $C^{15}H^{17}N^6Cl$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C %	56·87	56·42	—	—	—
H %	5·37	5·31	—	—	—
N %	26·54	—	26·39	—	—
Cl %	11·22	—	—	11·38	11·27

Die freie Base ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwierig in heissem Benzol. Aus einer gesättigten Lösung in siedendem Amylalkohol fällt sie in Flocken aus, welche die Flüssigkeit zu einem Breie gestehen lassen. Auch diese Base scheint mit Essigsäure ein Salz zu bilden, welches sich bereits im Vacuum über Kalk zersetzt.

Von der freien Base habe ich nur eine Stickstoffbestimmung gemacht, deren Werth auf die zu Grunde gelegte Formel stimmt; die Substanz dazu wurde — wie gewöhnlich — bei 100° im Vacuum getrocknet.

0·1968 Grm. lieferten 51·8 Ccm. Stickstoff bei 17° C. und 755 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für	Gefunden
	$C^{15}H^{16}N^6$	
N %	30·00	30·29

In ätherischer Lösung mit einer solchen von Pikrinsäure versetzt, entsteht im Gegensatze zu der Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.) kein Niederschlag eines Pikrates. Trotzdem lässt sich dieses verschiedene Verhalten nicht zur Trennung benützen, wie angestellte Versuche ergeben haben.

Durch Kaliumbichromat und Chromsäure wird aus der essigsauren Lösung ein orangerother Niederschlag, aus feinen verfilzten Nadeln bestehend, gefällt, der sich jedoch nicht umkrystallisiren lässt, weil er sich unter partieller Reduction der Chromsäure zersetzt. Es wurde demgemäss bei der Analyse stets zu wenig an Chromoxyd gefunden (18·20% Cr^2O^3 anstatt 19·62%). Silbernitrat und Quecksilberchlorid sind ohne jede Einwirkung auf die freie Base, ebenso erhält man mit Platinchlorid kein Platindoppelsalz. Gegen Salpetersäure scheint sich die Base analog der früher beschriebenen zu verhalten.

Bei weitem glatter geht die Oxydation dieser Base bei Anwendung von Kaliumpermanganat vor sich, dessen Zusatz so eingehalten wurde, dass gerade ein Atom Sauerstoff auf ein Molekül $C^{15}H^{16}N^6$ zur Wirkung kam. Die Substanz wurde in ziemlich concentrirter Essigsäure (Eisessig mit circa 10% Wasser) gelöst, die Lösung aufgekocht und nun die berechnete Menge des Permanganates in mässig concentrirter wässriger Lösung zugesetzt. Sofort wird dasselbe unter Abscheidung von Braunstein reducirt. Die Lösung wird hierauf etwa mit dem gleichen Volumen siedenden Wassers versetzt, aufgekocht und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Oxydationsproduct in sternförmig gruppirten Nadelchen — mikroskopischen Prismen — aus. Dieselben werden nach dem Abfiltriren in heisser verdünnter Salzsäure (1:4—5) gelöst und filtrirt. Nach dem Erkalten fallen prächtig glänzende Nadeln von lanzettartigem Habitus aus, welche einen Schmelzpunkt von 210—212° (unc.) besitzen. Löst man dieses Salz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und versetzt die Solution mit Ammoniak im Überschusse, so erhält man einen weissen, käsigen Niederschlag, der, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, in weissen, haarfeinen Nadeln mit Seidenglanz ausfällt. Beim Trocknen bei 100° werden sie trübe und zeigen dann einen Schmelzpunkt von 228° (unc.) Da mir nicht genügende Substanz im Augenblicke zur Verfügung stand, so konnte nur eine Chlorbestimmung im salzsauren Salze vorgenommen werden, deren Ergebniss darauf hinzudeuten scheint, dass sich in das Molekül $C^{15}H^{16}N^6$ ein Atom Sauerstoff eingeschoben hat.

0.3376 Grm. verbrauchten — nach der Methode Piria-Schiff verbrannt und nach Volhard titrirt — 10.376 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0.00353532 Grm. Chlor.

Berechnet für $C^{15}H^{17}N^6OCl$	Gefunden
Cl% 10.68	10.87

Erst diesem Chlorhydrate kommt die Fähigkeit zu, mit Platinchlorid in wässriger Lösung einen gelbroth gefärbten Niederschlag zu geben, der jedoch nicht krystallinisch zu sein scheint.

D. Unlöslicher Rückstand.

Wie schon oben mehrfach erwähnt, bleibt nach vollkommener Erschöpfung des ursprünglichen Reactionsproductes mit Wasser

und Alkohol ein grüngelber bis graugrüner körniger Körper zurück, der sich durch seine Unlöslichkeit in nahezu allen Lösungsmitteln auszeichnet. Nur kochende Salzsäure, sowie Alkohol, der mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert ist, vermögen ihn zu lösen, ohne dass er daraus krystallirte. Ein einziges Mal nur konnte ich aus salzsäurehaltigem Alkohol perlmutterglänzende Blättchen erhalten, die bei 290° (unc.) noch nicht geschmolzen waren. Trotz vielfacher Versuche bin ich nicht in die Lage gekommen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen diese Krystalle entstehen. Dieser Körper könnte auch möglicherweise das Analogon jenes Productes sein, das J. Traube¹ bei der Einwirkung von Acetamid auf Cyanamidbenzoësäure erhalten hat, und das er als amorphe Substanz von der Formel $C^{30}H^{29}N^5O^6$, nur löslich in rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure beschreibt. Freilich würde gegen diese Analogie wieder der Umstand sprechen, dass durch Salpetersäure das schon mehrfach erwähnte gelbe Product aus dem von mir dargestellten Körper entsteht, der auch überdies, in Eisessig suspendirt und mit Chromsäure behandelt, unter lebhafter Gasentwicklung und rapider Reduction des Oxydationsmittels in Lösung geht, aus welcher durch Wasser gelbliche Flocken ausgefällt werden.

Zum Schlusse erübrigt mir nur noch anzuführen, dass die Reaction sich wohl verallgemeinern lassen dürfte. Wird nämlich ein Gemisch von Acetamid und Cyanamid genau der beschriebenen Einwirkung unterworfen, so tritt plötzlich eine äusserst stürmische Reaction ein: bedeutende Mengen von Ammoniak entweichen und zurückbleibt ein körniger Rückstand. Genau so verhält sich auch ein Gemisch von Propionamid und Phenylcyanamid, so dass wahrscheinlich hier die homologen Verbindungen der oben beschriebenen Basen aufzufinden sein werden.
