

Abgesehen von der verschiedenen Auffassung der Constitution der Guanamine und ihrer Derivate, liegt also ein wesentlicher Unterschied der beiden Erklärungsweisen der Nencki'schen Reaction darin, dass Nencki die auftretende Kohlensäure, durch eine bei 230° stattfindende Spaltung aus der Essigsäure entstehen lässt, während ich, wie ich glaube mit mehr Recht ihre Bildung auf die Einwirkung des Wassers auf Guanidín zurückführe.

Auch das Auftreten von Kohlenoxyd¹⁾ bei der Bildung des Formguanamins ist leicht erklärlich. Es würde die Reaction analog der Einwirkung der Essigsäure auf Guanidin verlaufen und das gebildete ameisensaure Ammonium sich zunächst in Formamid und Wasser dann weiter in Kohlenoxyd und Ammonium zersetzen.

Die Richtigkeit der entwickelten Interpretation des Nencki'schen Processes vorausgesetzt, dürfte sich die Ausbeute an Guanaminen wesentlich steigern, wenn bei der Reaction ein wasserentziehendes Mittel zugegen ist und nur ein Moleköl Säure auf zwei Moleküle Guanadin einwirkt.

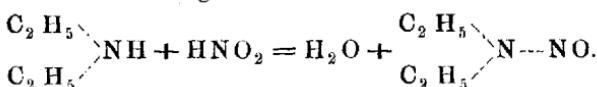
Universitätslaboratorium Zürich, März 1876.

128. Otto Fischer: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetanilid.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 20. März; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Beim Studium der Einwirkung der salpetrigen Säure auf secundäre Amine hat man bisher nur bei solchen Körpern Nitrosoderivate erhalten, bei denen der basische Charakter präponderirt. Derartige Nitrosoverbindungen enthalten stets die NO-Gruppe am Stickstoff und bilden sich nach etwa folgendem Schema:



Es schien mir nun von Interesse, auch solche Körper derselben Reaction zu unterwerfen, bei denen der basische Charakter durch den Eintritt saurer Radikale zurückgedrängt ist, wie z. B. beim Acetanilid.

Lässt man auf eine gut abgekühlte Lösung von Acetanilid in Eisessig so lange einen Strom von salpetriger Säure einwirken, bis die Lösung durch überschüssige salpetrige Säure grün geworden, so erhält man beim Eingießen der Lösung in Wasser einen schwach gelb

¹⁾ Nencki, diese Ber. IX, 229.

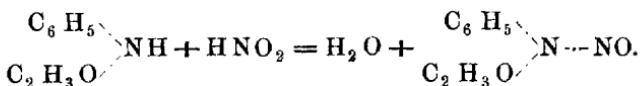
gefärbten Niederschlag, der die Zusammensetzung und Eigenschaften des Nitrosoacetanilids besitzt.

Die Reaction verläuft fast quantitativ. Man erhält den Körper, der sich wegen äusserst leichter Zersetzung nicht umkristallisieren lässt, zur Analyse rein, wenn man ihn mehrere Male in kaltem Eisessig löst und mit Wasser wieder ausfällt, dann abpresst und im Vacuum trocknet.

Der so gereinigte Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet.	Gefunden.	
C 58.33	I. 58.8 pCt.	II. 58.7
H 4.87	4.77	4.79
N 17.07	16.8	

Das Nitrosoacetanilid oder nach Witt'scher Nomenclatur „Acetyl-phenylnitrosamin“ bildet sich nach folgender Gleichung:



Der Körper zeichnet sich durch ungemeine Unbeständigkeit aus. Er lässt sich selbst über Schwefelsäure nicht längere Zeit aufbewahren, indem alsbald Zersetzung eintritt unter Entwicklung von salpetriger Säure.

Beim Kochen mit Wasser schmilzt er zuerst und zersetzt sich dann plötzlich zu einer schmierigen Masse. Er ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, kann jedoch aus keinem dieser Lösungsmittel umkristallisiert werden. Löst man den Körper in Aether oder Alkohol, so krystallisiert er zuerst aus, verwandelt sich jedoch alsbald in eine schwarze Masse, die stark nach Eisessig und Nitrophenol riecht. Dagegen gelingt es leicht, den Körper in hübschen Nadeln zu erhalten, wenn man seine ätherische Lösung auf dem Uhrglase rasch verdunstet.

Beim Behandeln mit Phenol und Schwefelsäure gibt das Nitrosoacetanilid die Liebermann'schen Farbenerscheinungen in prachtvoller Weise.

Beim Erhitzen auf Platinblech verpufft der Körper ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schmilzt er bei 40—41°, ist jedoch schon bei circa 46° vollständig zersetzt. Noch will ich bemerken, dass der Staub des Nitrosoacetanilids die Schleimhäute der Nase empfindlich zum Niesen reizt.

Bei der Reduction mit den verschiedensten Reagenzien gelang es mir nie etwas anderes zu erhalten, als regeneriertes Acetanilid. Schon in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, wird die Nitrosogruppe abgespalten. Ebensowenig gelang die Reduction in Eisessiglösung mit Zinkstaub. Der gebildete Körper schmolz nach dem Um-

krystallisiren aus Wasser stets bei 112—113° und gab bei der Analyse die für Acetanilid stimmenden Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	71.1	71.3
H	6.6	6.8

In seinem Verhalten gegen salpetrige Säure schliesst sich also das Acetanilid den übrigen secundären Aminen von ausgesprochenem basischen Charakter an, und es scheint die mehr oder weniger stark ausgeprägte Basicität auf die Beständigkeit der aus secundären Aminen entstehenden Nitrosamine von Einfluss zu sein.

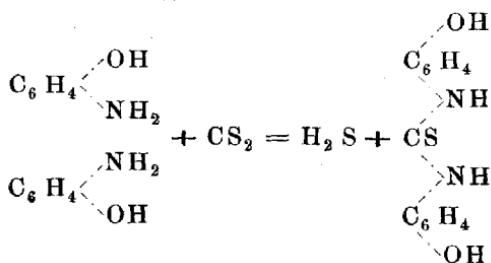
Ich beabsichtige noch das Verhalten einiger anderer substituirter Säureamide gegen salpetrige Säure zu studiren.

129. J. Dünner: Ueber das Produkt der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Orthoamidophenol.

(Eingegangen am 20. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hydroxylirte Harnstoffe, ebensolche Schwefelharnstoffe, Cyanate, Senföle, Guanidine u. s. w. der aromatischen Reihe sind noch nicht dargestellt worden, obschon die Reactionsverhältnisse und Eigenschaften dieser Körper manches Interesse bieten dürften.

Durch die HH. Merz und Weith veranlassst, habe ich zunächst die Darstellung desjenigen Schwefelharnstoffs versucht, welcher nach Analogien zu schliessen bei der Wechselwirkung von Amidophenol und Schwefelkohlenstoff entstehen sollte.



Da die Isolirung des leicht veränderlichen Orthoamidophenols mühsam ist, so habe ich nur dessen Chlorhydrat in weingeistiger Lösung durch die gerade nötige Menge von Kalihydrat zerlegt, worauf überschüssiger Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt und die Mischung in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt wurde; durch den Apparat ging ein langsamer Strom von Wasserstoff. Bald erschien reichlich Schwefelwasserstoff, das Erhitzen wurde ein paar Tage resp. so lange fortgesetzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. In-