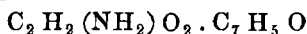
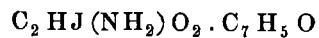


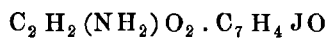
Jodatom wieder abgibt, während die von mir dargestellte Säure ihr Jod ebenso fest gebunden hält, wie Jodbenzoesäure. Drückt man die Constitution der Hippursäure durch die Formel



aus, so läßt sich die Isomerie dieser beiden Jodhippursäuren vielleicht in folgender Weise versinnlichen:



Jodhippursäure von Maier.



Jodhippursäure aus Diazohippursäure.

Es würde hier also ein ähnliches Verhältniß stattfinden, wie es Beilstein für die beiden isomeren Monochlor-Substitutionsproducte des Toluols nachgewiesen hat.

64. Pet. Griefs: Ueber zwei neue organische Basen.

(Mitgetheilt von Hrn. A. W. Hofmann.)

Das Additionsproduct von Cyan und Amidobenzoensäure: $C_7 H_5 (H_2 N) O_2, 2CN$, welches Dr. Leibius und ich (Annal. der Chem. und Ph. 113, 332), durch Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoensäure erhielten, liefert mehrere interessante Umsetzungsproducte, darunter zwei neue organische Basen, über welche ich mir erlaube in dem Nachstehenden einige Angaben zu machen.

1. Base von der Formel $C_7 H_6 N_2$.

Unterwirft man das erwähnte Additionsproduct in einer Retorte der trockenen Destillation, so entweichen Ströme gasförmiger Producte, Wasser, kohlen-saures Ammoniak, Cyanammonium, und zu gleicher Zeit destillirt eine schwere ölige Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Nach beendigter Destillation hinterbleibt in der Retorte eine nicht unbeträchtliche Menge schwammiger Kohle. Das krystallinisch erstarrte Destillat ist bis auf einen geringen Rückstand in verdünnter Salzsäure löslich und besteht fast ausschließlich aus der neuen Base $C_7 H_6 N_2$. Man reinigt dieselbe, indem man sie in Salzsäure löst, mit Thierkohle entfärbt, sie dann durch Ammoniak wieder abscheidet und schließlich einige male aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie so in zolllangen weißen Nadeln, die bei 53° schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind. Von Alkohol und Aether wird diese Base schon in der Kälte sehr leicht gelöst und auch von kochendem Wasser

wird sie in ziemlich bedeutenden Mengen aufgenommen, aus welchem sie sich aber beim Erkalten zum größten Theile wieder ausscheidet.

Diese neue Base ist einsäurig; ihre Salze sind meistens sehr gut krystallisirt.

Salzsaure Verbindung: $C_7H_6N_2, HCl$. Sie krystallisirt in scharf ausgebildeten, rhombischen Tafeln oder Prismen, sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

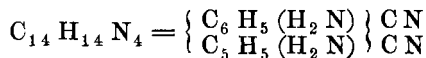
Die Platindoppelverbindung: $C_7H_6N_2, HCl, PtCl_2$, bildet gelbe, vierseitige, im Wasser ziemlich leicht lösliche Tafeln.

Versetzt man die alkoholische oder wässrige Lösung der freien Base mit Silbernitrat, so scheiden sich weiße Blättchen einer Silberverbindung aus, die nach der Formel $\left\{ \begin{array}{l} C_7H_6N_2 \\ C_7H_6N_2 \end{array} \right\}, N Ag O_3$ zusammengesetzt ist.

Fügt man zur wässrigen Lösung der Base Bromwasser, so entsteht sofort ein weißer Niederschlag eines Bromsubstitutionsproductes, das aus Alkohol in weißen Nadeln krystallisirt.

Was die Constitution dieser Base anbelangt, so bin ich geneigt sie als Anilin zu betrachten, worin 1 Atom Wasserstoff durch Cyan vertreten ist; $C_7H_6N_2 = C_6H_4(CN)(H_2N)$, eine Ansicht, die ich später genauer zu begründen suchen werde; hier will ich nur noch bemerken, daß diese Base mit den Chlor-Brom- und Jodanilinen, namentlich mit den Beta-Varietäten, in mannichfacher Beziehung eine große Uebereinstimmung zeigt.

Natürlich brauche ich kaum darauf hinzuweisen, daß die von Hofmann unter dem Namen Cyananilin beschriebene, von ihm schon vor längerer Zeit durch Einwirkung von Cyan auf alkoholisches Anilin erhaltene Base, mit der obigen nichts gemein hat. Die von Hofmann entdeckte Verbindung ist bekanntlich nach der Formel



zusammengesetzt und kann deshalb nicht als ein einfaches Substitutionsproduct des Anilins betrachtet werden. Ich bin darüber aus, diese neue Base im größeren Maßstabe darzustellen, besonders mit der Absicht, daraus Cyanbenzol und Cyanphenylsäure zu gewinnen.

2. Base von der Formel $C_{16}H_{18}N_4O_6$.

Diese complicirt zusammengesetzte Base bildet sich, wenn man die Lösung des Additionsproductes von Cyan und Amidobenzoensäure in ziemlich concentrirter Kalilauge einige Zeit zum Kochen erhitzt. Sobald die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung verschwunden, ist die Umsetzung als beendet anzusehen und das Kochen kann unterbrochen werden. Läßt man nun Erkalten und versetzt dann mit Essigsäure in nicht zu großem Ueberschuß, so scheidet sich nach einigem

Stehen die neue Base fast vollständig ab, während gleichzeitig gebildete Amidobenzoesäure und Oxalsäure gelöst bleiben. Um sie vollständig rein zu erhalten, genügt es, sie einigemal aus heissem Wasser, dem man etwas Thierkohle zusetzt, umzukrystallisiren. Man erhält sie so in dünnen, weissen, glänzenden, rechtwinklig 4 seitigen Täfelchen, die 2 Molecüle Krystallwasser enthalten und also nach der Formel $C_{16}H_{18}N_4O_6 + 2H_2O$ zusammengesetzt sind. Beim Erhitzen auf 120° entweicht das Krystallwasser, in höherer Temperatur schmilzt die Base und verflüchtigt sich allmählig, wobei jedoch Zersetzung eintritt. Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten fast vollständig wieder aus. In kochendem Alkohol ist sie sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kurzen dicken Nadeln. Aether nimmt sie fast gar nicht auf. Auch von Kalilauge wird diese Base gelöst, Kohlensäure aber scheidet sie aus diesen Lösungen wieder ab. Ammoniakflüssigkeit löst sie nicht. Mit Mineralsäuren verbindet sie sich zu Salzen, von Essigsäure aber wird sie nicht angegriffen.

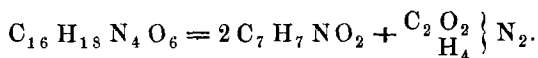
Salzsaure Verbindung: $C_{16}H_{18}N_4O_6, 2HCl$. Ist sehr leicht löslich in heissem und schwer in kaltem Wasser. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wird sie durch Salzsäure gefällt. Sie krystallisirt in rechtwinkligen, länglichen, vierseitigen Täfelchen, ähnlich der freien Base.

Platin Doppelsalz $C_{16}H_{18}N_4O_6, 2HCl, 2PtCl_2$, krystallisirt in gelben Spiefen, welche in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem aber schwer löslich sind.

Die Bildung dieser neuen Base kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



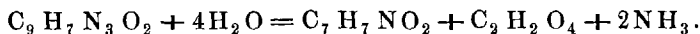
Ich habe mich vergeblich bemüht, unter den bekannten organischen Basen eine der eben beschriebenen analog zusammengesetzte aufzufinden und glaube deshalb, dafs dieselbe als erster Repräsentant einer ganz neuen Körperklasse anzusehen ist. Betrachtet man ihre Formel etwas genauer, so ergibt sich, dafs dieselbe die Elemente von 2 Atomen Amidobenzoesäure und 1 Atom Oxamid einschließt:



Von dieser Auffassungsweise ausgehend, habe ich versucht die Base durch längere Einwirkung von Säuren und Alkalien in Amidobenzoesäure, Oxalsäure und Ammoniak zu spalten, bis jetzt aber sind alle meine in dieser Richtung angestellten Versuche fehlgeschlagen.

Ob sich dieselbe synthetisch aus Oxamid und Amidobenzoesäure darstellen läßt, werde ich später versuchen.

Ich habe oben angegeben, daß neben dieser neuen Base auch etwas Amidobenzoesäure entsteht. Dieses beweist, daß ein Theil des Additionsproductes nach folgender Gleichung zerfällt:



Ich will hier noch bemerken, daß diese neue Base auch durch Einwirkung von Salzsäure auf das Additionsproduct erhalten werden kann, wovon ich mich nachträglich überzeugt habe.

65. A. W. Hofmann: Ueber die Nitrile der Aminsäuren.

An die interessanten Beobachtungen des Hrn. P. Griefs anknüpfend, sei es mir erlaubt, der Gesellschaft eine kurze Mittheilung zu machen, welche theilweise ältere, theilweise neuere Untersuchungen betrifft.

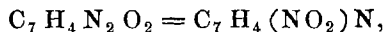
Schon vor Jahren ist mir ein basischer Körper



flüchtig durch die Hände gegangen, von dem ich glaube, daß es, obwohl auf ganz andere Weise gebildet, gleichwohl mit der von Hrn. Griefs beobachteten Base identisch ist.

Da die kurzen Angaben, welche ich über die fragliche Verbindung gemacht habe, in Deutschland kaum bekannt geworden sind, so mögen dieselben, aus den *Proceedings of the Royal Society*, vol X. pag. 599 übersetzt, hier eine Stelle finden.

„Benzonitril liefert, wie bekannt, bei der Behandlung mit einer Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ein starres Nitrosubstitut



welches aus Alkohol in schönen weißen Nadeln krystallisirt.

Von einer wässrigen Lösung von Schwefelammonium wird diese Nitroverbindung rasch angegriffen, es scheidet sich Schwefel aus, und beim Abdampfen der Flüssigkeit bleibt ein gelbrothes Oel zurück, welches langsam und unvollkommen erstarrt. Diese Substanz besitzt die Eigenschaften einer schwachen Base; sie löst sich mit Leichtigkeit in Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Ammoniak oder die fixen Alkalien wieder niedergeschlagen. Die Reindarstellung der Base und ihrer Verbindungen bietet einige Schwierigkeiten, ein Umstand, der mich verhindert hat, die Base zu analysiren. Ich habe indessen eines ihrer Zersetzungsproducte dargestellt, dessen Untersuchung unzweifelhaft darthut, daß das Nitrobenzonitril unter dem Einflusse von