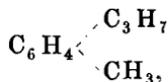


so constituirter Körper müsste mit Essigsäureanhydrid neben dem von Geuther beobachteten Diacetat Essigsäure-Aethyläther, er müsste mit  $\text{PCl}_5$  neben Aethylidenchlorid Aethylchlorid und Acetylchlorid geben.

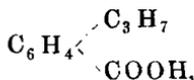
### 137. Ed. Czumpelik: Ueber Nitrobenzylcyanid und amidirtes Benzylcyanid.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

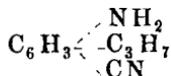
Vor einem Jahre habe ich in dem Laboratorium des Hrn. Prof. A. W. Hofmann in Berlin eine neue Base aus der Cuminsäure von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$  dargestellt, welche ihrer rationellen Formel nach  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}(\text{NH}_2)\text{N}$  demnach amidirtes Cumonitril ist. Da nun die Cuminsäure selbst ein Derivat des Cymols, des Propylmethylbenzols:



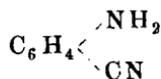
also Propylphenylameisensäure ist:



so wird die Formel des amidirten Cumonitrils den Ausdruck:



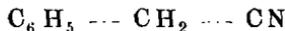
erhalten müssen und ist dasselbe als Amidopropylcyanbenzol aufzufassen. Wie meine rationelle Formel zeigt, ist die von mir dargestellte Base ein Benzolabkömmling mit drei Seitenketten, von denen ausser der Amidogruppe die eine das Cyan, die andere das Alkoholradical bildet und ein directer Verwandter der von Prof. Hofmann zuerst dargestellten Base aus der Benzoesäure, welche



ist.

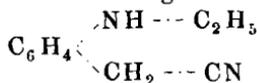
Es war daher für mich interessant zu erfahren, ob auch diejenigen aromatischen Nitrile, in welchen das Cyan nicht an dem Benzolkerne, sondern an dem alkoholischen Reste der Seitenkette hängt, diese Metamorphose durchmachen, oder mit anderen Worten, ob ausser den Nitrilen der Phenylameisensäure und ihrer Homologen auch diejenigen Nitrile aromatischer einbasischer Säuren, welche sich ihrer Constitution nach den Fettsäurenitrilen anschliessen, in Amido-

derivate überführt werden können. Neben der Lösung dieses Problems handelte es sich mir auch in erster Linie um die Darstellung grösserer Mengen einer solchen Base und ich wählte daher das Nitril der Alphetoluylsäure

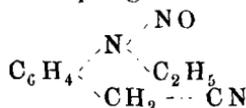


aus dem Grunde, weil man nach der Methode von Cannizzaro sich wie bekannt mit Leichtigkeit aus Toluol grosse Mengen von Benzylchlorid verschaffen kann, welches durch die Reaction auf Cyankalium ebenso glatt in Benzylecyanid übergeht.

Es war meine Sorge, grössere Quantitäten der Base zu bekommen, um das Verhalten derselben gegen salpetrige Säure zu studiren und wo möglich die entsprechende Diazoverbindung zu bekommen. Ausserdem hatte sich die Idee, die Base selbst mit Jodäthyl zu behandeln, um zu der monoäthylirten Verbindung

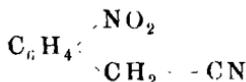


zu gelangen, welche durch salpetrige Säure den Nitrosokörper



bilden sollte.

Unter Anderm sollte auch das nitrirte Benzylecyanid selbst



auf sein Verhalten gegen Natriumamalgam geprüft werden, um den entsprechenden Azokörper



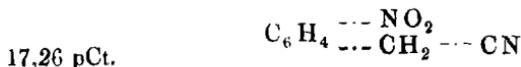
zu erhalten.

Da nun Hr. Radziszewsky in jüngster Zeit\*) über das nitrirte Nitril der Phenyllessigsäure, welches mit meinem nitrirten Benzylecyanid identisch ist, eine Mittheilung gemacht hat, so halte ich es für zweckmässig, die Ergebnisse meiner Arbeit zu veröffentlichen.

Was die Darstellung des Benzylecyanids anbelangt, so habe ich Toluol bei seinem Siedepunkte chlorirt, um Benzylchlorid zu erhalten, welches ich nach wiederholten Rectificationen auf alkoholisches Cyankalium einwirken liess. Diese Reaction verläuft äusserst glatt in sehr kurzer Zeit und es wurde mit Leichtigkeit eine Menge von 200 Grm. Benzylecyanid erhalten. Das Benzylecyanid wurde in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung eingetröpfelt, über Nacht stehen ge-

\*) Diese Ber. 1870. S. 198.

lassen und hierauf die Flüssigkeit in Wasser eingegossen, wo sich ein ölartiger Körper ausscheidet, der nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrt. Dieser Körper wurde mit Wasser gewaschen und da sich derselbe in kaltem Alkohol nur schwer löst, mit Alkohol auf dem Filter so lange gewaschen, als derselbe noch gefärbt abließ. Hierauf wurde das Nitroproduct in kochendem Alkohol gelöst; nach dem Erkalten krystallisirt dasselbe in zolllangen Nadeln aus, welche die Eigenschaft haben, mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung sich intensiv roth zu färben, welche Färbung durch Säuren in eine grüne verwandelt wird, über welches Verhalten ich bereits im Monate Februar der rheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde gelegentlich einer von Hrn. Prof. Mohr aufgestellten Hypothese über die Reactionen des Lacmus gegen Alkalien und Säuren eine Mittheilung gemacht habe. Die Natur dieser Verbindung wurde durch die Stickstoffbestimmung sicher gestellt. 0,2265 Substanz gaben bei einem Barometerstande von 74,4 Mm. 33,75 C. C. Stickstoff, welche einem Procentgehalte von 17,86 entsprechen; die Theorie fordert für die Formel



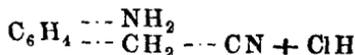
Zur Darstellung der Base wählte ich das frühere Verfahren nach Prof. Hofmann, welches darin besteht, dass man in eine alkoholische Lösung des Nitrokörpers Zink und Salzsäure einbringt, aus der Flüssigkeit dann nach beendeter Operation das Zink mit concentrirter Natronlauge entfernt, die oben aufschwimmende alkoholische Schichte abhebt, mit Wasser verdünnt und die Base mit Aether auszieht. Bei dieser Gelegenheit habe ich mich überzeugt, dass für diesen speciellen Fall die Darstellung der Base mit Zinn und Salzsäure ebenfalls zum Ziele führt, was hier leicht ersichtlich ist, wenn ein Tropfen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kali nicht mehr roth gefärbt wird. Es wurde hierauf die entstandene Zinnverbindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, das ausgefällte Schwefelzinn abfiltrirt, die Flüssigkeit eingeeengt, wo bei der nothwendigen Concentration das salzsaure Salz der Base in sehr schönen Tafeln auskrystallisirt.

Das salzsaure Salz ist in kaltem Alkohol schwer löslich, es wurde daher wiederholt mit demselben gewaschen, hierauf in heissem Alkohol gelöst, wo nach kurzer Zeit sich tafelförmige Krystalle aus der Lösung ausscheiden.

Das so gereinigte Salz wurde zur Analyse verwendet.

A. Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,359 Grm. Substanz gaben 0,3022 Grm. ClAg entsprechend 20,83 pCt. Chlor. Die Theorie fordert für die Formel



21,07 pCt. Chlor.

B. Die Elementaranalyse desselben Salzes gab nachstehende Zahlen:

0,4114 Grm. Substanz gaben 0,8553 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2041 Grm. H<sub>2</sub>O entsprechend 56,72 pCt. C und 5,513 pCt. H. Die Theorie fordert 56,98 pCt. C und 5,34 pCt. H.

Die Resultate der Analyse zusammengefasst ergeben für die chlorwasserstoffsäure Base folgende Zusammensetzung:

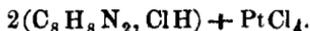
		C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> Cl		
		Theorie	Versuch	
C <sub>8</sub>	. . . . . 96	. . . . . 56,98	. . . . .	56,72,
H <sub>9</sub>	. . . . . 9	. . . . . 5,34	. . . . .	5,513,
N <sub>2</sub>	. . . . . 28	. . . . . 16,61	. . . . .	—
Cl	. . . . . 35,5	. . . . . 21,07	. . . . .	20,83,
<u>168,5</u>		<u>100,00</u>		

C. Ebenso wurde das Platinsalz der Base analysirt, es gaben:

I. 0,7637 Substanz, 0,2219 Grm. Platin = 29,06 pCt. Pt.,

II. 0,708 Substanz, 0,2055 Grm. Platin = 29,03 pCt. Pt.

Das Platinsalz hat folgende Formel, welche 29,19 pCt. an Platin fordert:

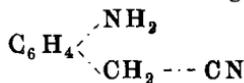


Aus dem salzsauren Salze wurde die Base mit Natronlauge abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt, wo nach dem Verdampfen des Aethers Krystalle der Base, welche concentrisch schuppenförmige Aggregate bilden, sich absetzten. Es wurde versucht, die Base in heissem Wasser zu lösen, in der Erwartung, nach dem Erkalten dieselbe in schönen Krystallen zu erhalten. Das Resultat zeigte jedoch, dass die Base im Wasser gelöst bleibt und erst bei dem Eindampfen als Oel sich abscheidet, das dann bei dem Erkalten erstarrt.

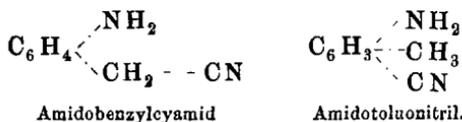
Ausserdem wurde ein Theil des Nitrobenzylcyanids in absolutem Alkohol gelöst und unter vorsichtigem Abkühlen die erforderliche Menge Natriumamalgam hinzugesetzt, um die Nitroverbindung in die entsprechende Azoverbindung umzuwandeln. Die Flüssigkeit wird roth und nach längerer Zeit schön blau. Nach der Zersetzung des Natriumamalgams wurde die Flüssigkeit von dem Quecksilber getrennt, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und Wasser versetzt, wobei ein voluminöser grüner Körper niederfällt, der wegen seiner äusserst gallertartigen Beschaffenheit mit Hülfe der Bunsen'schen Pumpe filtrirt und gewaschen wurde. Dieser Körper hat die Eigenschaft, mit alkoholischer Kali- und Natronlösung sich intensiv blau zu färben, aus welchen Lösungsmitteln derselbe durch verdünnte Säuren in grüne Flocken ausfällt.

Ueber seine elementare Zusammensetzung, sowie über das Verhalten der Base gegen die von mir angeführten Reaktionsmittel behalte ich mir vor später weitere Mittheilungen zu machen.

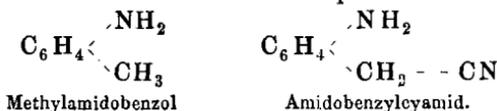
Zum Schlusse erlaube ich mir nur noch die Bemerkung, dass die von mir dargestellte Base, für welche ich den Namen Amidobenzylcyanid vorschlage, als ein Benzolabkömmling mit zwei Seitenketten



ein Glied einer homologen Reihe bildet, welche sich von den von Hrn. Prof. Hofmann in die Wissenschaft eingeführten amidirten Nitrilen durch die verschiedene Anlagerung des Cyanrestes unterscheidet; demnach ein Isomeres mit der aus der Toluylsäure darzustellenden Base bildet:



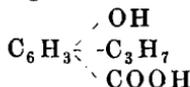
Dass das Amidobenzylcyanid auch als Toluidin aufgefasst werden kann, in welchem ein Methylwasserstoffatom durch Cyan ersetzt ist, ist nach der rationellen Formel dieses Körpers mit einbegriffen:



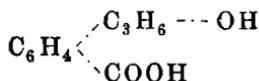
### 138. Ed. Czumpelik: Ueber einige Derivate der Cuminsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei der letzten Naturforscher-Versammlung zu Innsbruck hatte bereits Hr. Prof. Kekule über eine von mir dargestellte Oxysäure gesprochen, über welchen Gegenstand ich kurz darauf der KK. Akademie in Wien eine Notiz eingereicht habe. Diese von mir aus der Cuminsäure dargestellte Oxysäure ist nach ihrer chemischen Constitution von der Oxysäure Cahours\*), welche dieser Chemiker aus Cuminaminsäure mit Stickoxydgas erhalten hatte, ganz verschieden. Die Oxysäure Cahours ist unbedingt als ein carboxylirtes Thymol



aufzufassen, während der von mir dargestellten Oxysäure ihrer Genesis nach die rationelle Formel



\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX., 20.