

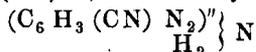
stärkt. Hätten wir die vorhandenen Widersprüche in unserer ersten Abhandlung besser betont und ungefähr das gesagt, was den Inhalt der gegenwärtigen Notiz bildet, so wäre wahrscheinlich eine unerquickliche Controverse nicht entstanden. Wir wollten aber, gerade um diese zu vermeiden, damals nicht mehr als Nöthiges berühren. Jedenfalls glauben wir uns durch die vorstehenden Bemerkungen über die Art und Weise, wie wir Schlüsse ziehen, gerechtfertigt zu haben.

Innsbruck, am 17. Juni 1875.

### 253. Peter Griess: Ueber Cyanphenylalkohol.

(Eingegangen am 21. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Behandelt man die Salpetersäureverbindung von Cyananilin (Amidocyanbenzol, Amidobenzonitril:  $C_6 H_4 (NH_2) (CN)$ ), mit salpetriger Säure, so entsteht, wie ich schon vor längerer Zeit gezeigt habe<sup>1)</sup>, salpetersaures Diazocyanbenzol:  $C_6 H_3 (CN) N_2, NHO_3$ . Vermittelt des letzteren konnte ich leicht Chlorcyanbenzol:  $C_6 H_4 (CN) Cl$ , Jodcyanbenzol:  $C_6 H_4 (CN) Cl$ , und Diazocyanbenzolimid:



darstellen, welche Körper ich ebenfalls bereits kurz beschrieben habe. Erst neuerdings habe ich mich überzeugt, dass sich das Diazocyanbenzol auch in den bis jetzt noch unbekanntem Cyanphenylalkohol,  $C_6 H_4 (CN) (OH)$ , überführen lässt, und ich erlaube mir nun auch über diesen Körper eine kurze Mittheilung zu machen. Man erhält ihn in folgender Weise. Salpetersaures Diazocyanbenzol wird in schwefelsaures Diazocyanbenzol verwandelt, letzteres darauf in ziemlich viel Wasser gelöst und die Lösung dann so lange im Kochen erhalten, bis keine Stickstoffentwicklung mehr bemerkbar ist. Schon während des Kochens wird eine ziemlich beträchtliche Menge einer braunen, harzartigen Substanz abgeschieden. Wird nach dem Erkalten von dieser abfiltrirt, das Filtrat dann mit Ammoniak neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt der Cyanphenylalkohol als ein dunkel gefärbtes Oel, welches nach dem Erkalten alsbald krystallinisch erstarrt. Man erhält denselben im reinen Zustande, indem man ihn, um beigemengtes schwefelsaures Ammonium zu entfernen, einigemal mit etwas kaltem Wasser wäscht, darauf zwischen Fliesspapier trocknet und dann der Destillation unterwirft. Folgendes sind seine wichtigsten Eigenschaften. In Alkohol und Aether ist er schon in der Kälte sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, weissen, rhombischen Prismen. Auch von heissem Wasser wird

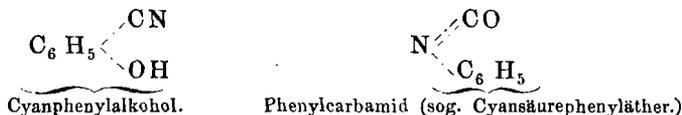
<sup>1)</sup> Diese Ber. II, 369.

er in beträchtlicher Menge aufgenommen. Die kochend gesättigte, wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten zunächst milchig, worauf sich hernach der gelöste Cyanphenylalkohol in kleinen, rhombischen Blättchen zum grössten Theil wieder ausscheidet. Er schmilzt bei  $82^{\circ}$ . Er schmeckt intensiv süss und zugleich stark beissend, und riecht fast ebenso wie Phenylalkohol, obwohl etwas schwächer. Auch in chemischer Beziehung verhält er sich dem letztern bzg. dessen Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen sehr ähnlich. Schliesst man ihn mit starker Salzsäure in eine Röhre ein, und erhitzt ihn so einige Stunden lang im Wasserbade, so zersetzt er sich nach folgender Gleichung:



Es ergibt sich hieraus, dass sich die Cyangruppe desselben, seiner Hydroxylgruppe gegenüber, in der Metastellung (1.3) befindet, und dass er desshalb als Metacyanphenylalkohol zu bezeichnen ist. Selbstverständlich gehört in Uebereinstimmung hiermit das Cyananilin ebenfalls der Metareihe an.

Der Metacyanphenylalkohol ist isomer mit dem von Hrn. Hofmann entdeckten sog. Cyansäurephenyläther (Phenylcarbamid)<sup>1)</sup>. Die Verschiedenheit in der Constitution beider Verbindungen ergibt sich aus nachstehenden rationellen Formeln:



#### 254. Peter Griess: Ueber eine neue Bildungsweise des Metacyananilins.

(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenbeim.)

Zur Ausführung der im vorhergehenden Aufsätze beschriebenen Versuche bedurfte ich einer grösseren Menge von Metacyananiliu. Weder die von Hrn. Hofmann beschriebene Methode<sup>2)</sup> der Darstellung dieser Base: Reduction eines Cyannitrobenzols (Nitrobenzonitril), noch auch die von mir angegebene, auf der trockenen Destillation von Amidobenzoësäure — Cyanid ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ ,  $2\text{CN}$ ) beruhende<sup>3)</sup>, schien mir dazu geeignet. Indem ich so genöthigt war, mich nach einem besseren Darstellungsverfahren umzusehen, gelang es mir, auch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 54, 9 und Jahresb. 1858, 348.

<sup>2)</sup> Diese Berichte I, 195.

<sup>3)</sup> Daselbst I, 192.