

191. V. Merz u. W. Weith: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Zürich.

(Eingegangen am 16. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Ueber Versuche zur Gewinnung aromatischer Nitrile.

1) Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe und Cyanmetalle.

Wie bekannt, sind diejenigen aromatischen Halogenkohlenwasserstoffe, welche die substituierender Atome direct am sogenannten Benzolkern enthalten, durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet; sie unterscheiden sich hierdurch in characterisirter Weise von den Halogenverbindungen der Fettreihe.

Derart zeigen die Versuche u. a. von Couper<sup>1)</sup>, Riche<sup>2)</sup> und Fittig<sup>3)</sup>, dass das Chlor- bezw. Brombenzol von concentrirter weingeistiger Kalilauge, von Kaliumacetatlösung, Silberacetat u. s. w. bei Temperaturen bis 200° nicht angegriffen werden; ähnlich beständig ist nach den Mittheilungen von Kekulé<sup>4)</sup> auch das Jodbenzol.

Es war trotzdem wahrscheinlich, dass höhere Temperatur auch den aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen schliesslich das Vermögen bringen würde in doppelte Umsetzungen einzugehen, d. h. so zu reagiren wie die entsprechenden Fettkörper schon ohne oder bei nur geringer Wärmezufuhr.

Diese Annahme ist nun wirklich durch Versuche bestätigt worden, welche Hr. Karl Schelnberger auf unsere Veranlassung ausgeführt hat. Vorerst handelte es sich um die Erlangung von Cyanüren.

Zu diesem Behufe wurden die aromatischen Kohlenwasserstoffe entweder als Dampf durch ein glühendes Rohr über Blutlaugensalz geleitet oder aber im Luftbad mit Cyanmetallen auf 300—400° erhitzt.

Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe und glühendes Blutlaugensalz.

Hr. Schelnberger benutzte eine Mischung von wasserfreiem feinpulverigem Ferrocyankalium mit so vielem Quarzsand, dass ein Niederschmelzen nicht stattfinden konnte; das Gemenge kam in ein etwas weites, schwer schmelzbares Rohr und wurde so im Verbrennungsofen erhitzt, darüber hinweg leitete Schelnberger den Dampf der zu prüfenden Halogenverbindung für gewöhnlich im langsamen Strom; die Reactionsprodukte und noch unveränderte Substanz sammelten sich in einer gekühlten Vorlage. Nebenbei traten als die Ergebnisse secundärer Zersetzung fast immer Blausäure und Ammoniak auf.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 104, 225.

<sup>2)</sup> Ibid. 121, 359.

<sup>3)</sup> Ibid. 133, 49.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 157.

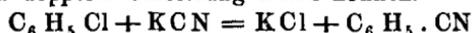
**Chlorbenzol.** Wird Chlorbenzol wie eben erörtert behandelt, so entsteht eine dunkle Flüssigkeit, welche einen scharfen Geruch zeigt, indessen nach dem Zerreiben auf der Handfläche deutlich nach bittern Mandeln duftete.

Die Flüssigkeit begann um 80° zu sieden, eine grössere Menge, hauptsächlich unverändertes Chlorbenzol, destillierte zwischen 140—150°, endlich ging zwischen 190—200° ein stark bittermandelölartig riechendes Liquidum über, welches nach wiederholter Fractionirung bei 191° versiedete und hiernach Benzonitril sein musste.

Die Verseifung u. s. w. dieses Körpers ergab neben Ammoniak eine Säure, welche sich durch den Schmelzpunkt zu 121° und ihre übrigen Eigenschaften als Benzoësäure auswies.

Metallgehalt des Silbersalzes gef. 47.09, ber. für Silberbenzoat,  $C_7 H_5 Ag O_2$ , 47.16 pCt.

Es ist somit constatirt, dass Blutlaugensalz resp. Cyankalium und Chlorbenzol in doppelte Umsetzung treten können.



Die Ausbeute an Benzonitril war übrigens nicht sehr erheblich. Am besten wird nur schwach geglüht und der Chlorbenzoldampf langsam durch die Röhre geleitet. Stärkeres Erhitzen lässt viel Benzol und zudem Cyanammonium entstehen, auch wird dann im Glührohr reichlich Kohle abgeschieden. Bei Benutzung eines Flintenlaufes statt des Glasrohrs entstand massenhaft Benzol.

Brombenzol lieferte mit Blutlaugensalz e. p. etwa denselben Betrag an Benzonitril bezw. an Benzoësäure wie das Chlorbenzol. Auch hier ist nur mässige Hitze anzuwenden.

Bibrombenzol wurde beim Leiten seiner Dämpfe selbst über stark glühendes Blutlaugensalz nur wenig verändert. Doch ergab die übliche Verarbeitung des Destillats kleine Mengen einer Säure, welche sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löste, beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen sublimirte und wohl zweifellos Terephtalsäure war. Zu einer genauern Bestimmung reichte die erhaltene Substanz nicht aus. Neben Terephtalsäure war auch etwas Benzoësäure entstanden. Schmelzpunkt 120—121°.

**Chlortoluol.** Zu den Versuchen diente gewöhnliches Chlortoluol d. i. eine Mischung von o- und p-Verbindung. Bei der Destillation über mässig glühendes Blutlaugensalz bildete sich ziemlich viel Blausäure sowie Ammoniak und wurde im vordern kalten Theil des Rohrs ein krystallinisches Sublimat erhalten, das der Hauptsache nach aus Cyanammonium bestand. Die Vorlage enthielt ein braunes Oel, welches zum grossen Theil zwischen 150—160° versiedete (unverändertes Chlortoluol), dann stieg das Thermometer bis über 200° und war derart das Vorkommen von Toluonitrilen indicirt.

Wegen nur geringer Ausbeute wurden die rohen Nitrile auch nicht weiter rectificirt sondern durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge u. s. w. auf Toluylsäure verarbeitet. Man erhält diese in Form einer weissen, flockig krystallinischen Substanz.

Ein Silbersalz, welches durch Aufnahme von solcher Säure in über-schüssigem Ammoniak, Verdunsten des Ueberschusses über Schwefel-säure und Fällen mit Silberlösung als krystallinischer Niederschlag erlangt worden war, lieferte 44.37 pCt. Metall während das Silber-toluylat 44.44 pCt. verlangt. Somit hatten auch Chlortoluol und Cyan-kalium im Umtausch ihre Bestandtheile reagirt.

Die erwähnte Toluylsäure musste übrigens, was auch der niedrige Schmelzpunkt bestätigte, eine Mischung von o- und p-Substanz sein. In der That hat Hr. Schölnberger diese Säuren nach dem von Hrn. Fittig<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren bequem trennen können. Er bereitete durch Kochen mit isländischem Doppelspath ihre Calciumsalze und liess sie fractionirt krystallisiren; aus den ersten Fractionen wurde sehr leicht reines Para- aus den übrigen Fractionen durch Umkrystallisiren schliesslich aus Weingeist ebensolches Orthosalz erhalten. Die weiterhin dargellte p-Toluylsäure schmolz wie normal bei 177 bis 178° die o-Säure dagegen bei 102°.

Da der letztere Schmelzpunkt ziemlich nahe an dem der Meta-säure liegt, so wurde die vermutliche Orthosubstanz, behufs weiterer Verificirung durch Kaliumpermanganat oxydirt und daraus in der That gemäss der Angabe von Weith, das gleiche Gewicht an Phtalsäure erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag wie normal bei 182°, derjenige ihres langnädlig sublimirten Anhydrids bei 128°.

Bromnaphthalin. Ein erster Versuch mit Bromnaphthalin und schwach glühendem Blutlaugensalz lieferte nur sehr wenig  $\alpha$ -Cyan-naphthalin resp.  $\alpha$ -Naphtoësäure. Bei höherer Temperatur ist das Resultat besser. Es ergab sich ein dunkles Oel, das beim Erhitzen zuerst etwas Naphthalin entliess (Schmelzpunkt 80°), zwischen 270° bis 280° destillirt das noch intacte Bromnaphthalin, gegen 300° folgte endlich in beträchtlicher Menge schon ziemlich reines Cyannaphthalin. Dieses lieferte beim längeren Erhitzen mit Salzsäure auf 180° eine mehrentheils compacte Masse von Naphtoësäure, welche Säure durch Auflösen in Ammoniak (wobei kleine Mengen von eingemischtem Bromnaphthalin zurückblieben), Wiederfällen durch Salzsäure und Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin rein und in schön weissen Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt wie normal 160°.

Das Silbersalz enthielt 38.40 pCt. Metall, ber. für Silbernaphtoat,  $C_{11}H_7AgO_2$ , 38.71 pCt.

Die Ausbeute an  $\alpha$ -Cyannaphthalin bez.  $\alpha$ -Benzoësäure war eine

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 247.

recht ergiebige, so dass man diese Körper ohne viele Mühe aus Bromnaphtalin darstellen könnte.

Es ist bemerkenswerth, dass die Monosulfosäuren und Monobromderivate des Naphtalins, Benzols und Toluols zu je zweien eine gewisse Analogie aufweisen, indem sich die beiden Naphtalinverbindungen relativ ausgiebig, diejenigen des Benzols weniger und die Toluolverbindungen am wenigsten ausgiebig in Nitrile verwandeln lassen.

#### Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe und Cyanmetalle unter Verschluss bei hoher Temperatur.

Bei diesen Versuchen wurden die erwähnten Halogenverbindungen mit überschüssigen Cyanmetallen auf 300—400° erbitzt. Das Versuchsrohr öffnet sich gewöhnlich unter nur geringem Druck und war meistens etwas Ammoniak, Blausäure oder in andern Fällen auch Cyangas wahrzunehmen. Doch scheint Ammoniak nur dann aufzutreten, wenn nicht jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen worden ist.

Um die Nitrile resp. stattgefundenene doppelte Umsetzung nachzuweisen, wurde das Reactionsprodukt mit Aether erschöpft, dieser abgedunstet, worauf man die rückständige Masse entweder fractionirt destillirte oder eventuell direct verseifte, um so allenfalls nur spärlich entstandenes Nitril nicht zu übersehen.

#### Blutlaugensalz.

Chlorbenzol wirkt auf Blutlaugensalz gegen 400° langsam ein. Die anfangs weisse Masse hatte sich nach 10 Stunden schwärzlich gefärbt, doch war im Rohr nur wenig Druck enthalten. Wird der Röhreninhalt mit Aether ausgezogen, und dieser verdunstet, so hinterbleibt ein dunkles, ähnlich wie bittere Mandeln riechendes Oel. Seine Destillation lieferte viel unverändertes Chlorbenzol und nur ein kleiner Theil ging zwischen 190—200° d. i. beim ungefähren Siedepunkt des Benzonnitrils über.

Da das zuerst übergegangene Chlorbenzol jedenfalls nitrilhaltig war, so wurde das gesammte Destillat mit weingeistiger Kalilauge erhitzt, wobei reichlich Ammoniak auftrat, und dann nach üblicher Methode auf Benzoësäure verarbeitet. In der That ergab sich eine nicht unbeträchtliche Menge dieser Säure. Dieselbe muss behufs völliger Reinigung entweder für sich sublimirt oder besser mit Wasserdämpfen desillirt werden; sie erlangt dann alle Eigenschaften der normalen Säure. Schmelzpunkt 121°.

Ein Versuch mit 5 Grm. Chlorbenzol und überschüssigem Blutlaugensalz lieferte bei 10stündigem Erhitzen 1.030 Grm. Benzoësäure also circa 20 Proc. der theoretischen Menge.

Ganz ähnlich wie Chlorbenzol verhält sich dem Blutlaugensalz gegenüber auch das Brombenzol. Derart gaben 7 Grm. Brombenzol

unter den für die Chlorverbindung angeführten Verhältnissen 1.2 Gr. Benzoësäure also etwa 22 Proc. der möglichen Menge.

Bei Anwendung von gewöhnlichem Cyankalium und Brombenzol war die Ausbeute an Benzoësäure merklich geringer — vermuthlich wegen der anderweitigen Bestandtheile des käuflichen Metallcyanürs.

Krystallisirtes Bromtoluol erwies sich gegenüber dem Blutlaugensalz um vieles beständiger wie das Brombenzol; auch nach langem Erhitzen auf 350—400° konnte nur wenig Säure erhalten werden. Die Säure war übrigens offenbar p-Toluylsäure, sie schmolz wie diese bei 177° und hatte auch sonst durchaus dieselben Eigenschaften.

#### Cyanblei.

Werden Chlorbenzol und überschüssiges Cyanblei mehrstündig auf etwa 350° erhitzt, so erscheint die zuvor weisse Masse nun schwarz gefärbt. Doch ist der Druck im Rohr nicht bedeutend. Benzonnitril war nur wenig entstanden.

Ein quantitativer Versuch mit 5 Gr. Chlorbenzol lieferte 0.35 Gr. Benzoësäure; das sind nahezu 6.5 pCt. der theoretischen Menge.

Eine ganz ähnliche Ausbeute ergab auch das Brombenzol.

p-Bromtoluol lieferte nur Spuren von einer Säure, dagegen wurde bei Anwendung von Bromnaphthalin eine kleine Menge wohl charakterisirte  $\alpha$ -Naphthoësäure erhalten. Schmelzp. 159.5°.

#### Cyansilber.

Versuche mit Chlor- oder Brombenzol und Cyansilber (behufs feinerer Vertheilung mit Kochsalz vermischt) bei 350° ergaben zwar die Bildung von Benzonnitril, doch war die Menge der weiterhin erlangten Benzoësäure nicht wesentlich grösser wie bei Anwendung von Cyanblei.

Unter den gleichen Verhältnissen lieferten Bromnaphthalin und Cyansilber  $\alpha$ -Cyannaphthalin bezw.  $\alpha$ -Naphthoësäure, welche bei 159 bis 160° schmolz. Die Ausbeute war indessen auch hier eine nur spärliche.

Da die Verwandtschaft des Jods zum Silber diejenige des Chlors und Broms übertrifft und die Beständigkeit organischer Jodverbindungen relativ gering ist, so liess sich erwarten, dass jodirte Kohlenwasserstoffe und Cyansilber relativ leicht reagiren und ausgiebig Nitrile liefern würden.

Zunächst wurde Jodbenzol mit überschüssigem Cyansilber während einiger Stunden auf 280° erhitzt. Die Mischung hatte sich lichtgelb gefärbt, lieferte indessen wie üblich verarbeitet, kaum mehr als Spuren von Benzoësäure. Nach circa achtstündigem Erhitzen auf 320° war die Mischung prononcirt gelb geworden und wurden daraus nicht unerhebliche Säuremengen dargestellt.

Das Silbersalz dieser Säure lieferte 47.05 pCt. Metall, ber. für Silberbenzoat 47.16 pCt.

Am besten wird die Jodbenzol-Cyansilbermischung auf 350° erhitzt. Nach etwa 10 Stunden lag eine schwarze Reaktionsmasse vor und öffnete sich das Versuchsrohr unter ziemlich starkem Druck, wobei ein nach Blausäure und Dicyan riechendes Gas entwich, das angezündet die für Cyancomplexe charakteristische pfirsichblüthfarbene Flamme zeigte. Ihre dunkle Farbe verdankt die Reaktionsmasse einem Gehalt an Paracyan. Sie wurde mit Aether erschöpft, dieser verdunstet und das rückständige Oel destillirt; dabei ging etwa die Hälfte bis 185° über, zwischen 185—200° versiedete ziemlich viel Benzotrinitril, oberhalb 200° hinterblieb nur wenig sehr hoch siedende Substanz.

Ein quantitativer Versuch mit 2.5 Grm. Jodbenzol lieferte bei directer Verseifung des Aetherrückstandes 0.38 Grm. reine Benzoësäure oder 26.8 pCt. der theoretischen Menge.

p-Jodtoluol verhält sich dem Cyansilber gegenüber noch beständiger wie das Jodbenzol. Bei 300° war die Wechselwirkung sehr gering, doch wurde schliesslich eine kleine Menge Säure erhalten, welche bei 176° schmolz und zweifellos p-Toluylsäure war.

Um 350° wechselwirken p-Jodtoluol und Cyansilber zwar erheblicher wie vorher, doch nicht in demselben Betrage wie das letztere und Jodbenzol; die Reaktionsmasse war auch hier schwarz durch Paracyan und entwich beim Oeffnen des Rohres viel Cyangas. Der aus dem Aetherauszug erhaltene Rückstand zeigte vorherrschend den angenehmen Geruch des p-Cyantoluols und gab beim Verseifen u. s. w. die erwartete Parasäure. Diese krystallisirte aus heissem Wasser, nach zuvoriger Destillation mit Wasserdämpfen, in weissen, feinen Nadeln und schmolz wie normal bei 177°.

Silbersalz gef. 44.68 pCt. Metall, ber. für  $C_8 H_7 Ag O_2$  44.44 pCt.

o-Jodtoluol ist reactionsfähiger wie die p-Verbindung und also auch dem Jodbenzol ähnlicher.

Das Erhitzen der Orthojodverbindung auf 350° brachte dieselben Erscheinungen mit sich wie beim Paraisomeren oder beim Jodbenzol. Auch hier lag eine schwarze Masse vor und war Cyangas entstanden. Die braune Substanz verlor an Aether ein braunes, bittermandelölartig riechendes Oel, welches der Hauptsache nach um 200° übergang, während nur wenig hochsiedende Substanz zurückblieb. Da die Siedepunkte des o-Jodtoluols und o-Cyantoluols fast übereinstimmen, so war an eine Isolirung des letzteren nicht zu denken. Die gewöhnliche Verarbeitung auf Säure lieferte indessen beträchtliche Mengen einer Substanz, welche schliesslich durch Destillation mit Dampf, wobei sie ziemlich leicht übergang, und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Sie schoss hierbei in langen, feinen Nadeln an, welche bei 99° schmolzen.

Die o-Toluylsäure soll bei 102.5° schmelzen, indessen war der vorerwähnte Schmelzpunkt trotz wiederholten Umkrystallisirens und verschiedener Reinigungsversuche nicht weiter zu erhöhen.

Die Analyse des Silbersalzes ergab 44.73 pCt. Silber, ber. für Silbertoluylat 44.44 pCt.

Um die Identität der erlangten Säure mit o-Toluylsäure völlig sicher zu stellen, wurde eine Probe durch Kaliumpermanganatlösung oxydirt und nun auch Phtalsäure in reichlicher Menge erhalten. Schmelzpunkt 180—181° statt 182°, derjenige des leicht erhaltenen Anhydrids wie normal bei 128°.

Es war somit o-Toluylsäure erlangt worden, bezw. hatten sich o-Jodtoluol und Cyansilber zu o-Toluonitril und Jodsilber umgesetzt.

Die Ausbeute an o-Toluylsäure betrug 20 bis 30 pCt. der theor. Menge. Derart wurden auf 6 Grm. o-Jodtoluol 0.8 und wieder 1.2 Grm. Säure erhalten, das sind circa 22 und 32 pCt. des möglichen Betrages.

Es hatte Interesse, die Reactionsfähigkeit auch des Jodnaphtalins zu Cyansilber zu erproben. Hr. Schelnberger erhielt das Jodnaphtalin durch die Einwirkung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf Quecksilberdinaphtyl.

Cyansilber und Jodnaphtalin wechselwirken noch nicht bei 250°, wohl aber bei 350°. Durch Verseifen u. s. w. des ätherischen Auszugs war eine reichliche Menge von  $\alpha$ -Naphtoessäure zu erlangen, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser, dann aus Ligroin in schön weissen Nadeln gewonnen wurde, indessen statt bei 160° schon bei 142—143° schmolz. Mehrfache Versuche, den Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren der Säure im freien Zustande oder vorerst als Calciumsalz zu erhöhen, waren fruchtlos; er blieb constant. Derartige Beobachtungen an der  $\alpha$ -Naphtoessäure sind wiederholt gemacht worden und scheint hier ein Fall der sogenannten physikalischen Isomerie vorzuliegen, wie ja solche in neuerer Zeit namentlich von Laubenheimer<sup>1)</sup> geschildert worden sind. Die bei 160° schmelzende  $\alpha$ -Säure ist übrigens zweifellos als das eigentlich normale Präparat zu erachten.

Das Calcium- und Bariumsalz der Säure aus Jodnaphtalin war relativ leicht löslich und wird abgesehen von Anderem auch hierdurch das Vorliegen von  $\alpha$ -Naphtoessäure dargethan.

Ihre Analyse ergab die zur Formel  $C_{11}H_8O_2$  stimmenden Werthe:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	76.39	76.75
Wasserstoff	4.76	4.65

Noch sei auf die leichte Veränderlichkeit des Jodnaphtalins hingewiesen. Wird bei der Verseifung des rohen Cyanids hoch — etwa bis 150° erhitzt, so entsteht massenhaft Naphtalin. Das anwesende

<sup>1)</sup> Diese Ber. IX, 760.

$\alpha$ -Cyanid ist ohne Einfluss auf die Zersetzung, da reines Jodnaphtalin e. p. dieselbe Veränderung erleidet. Das hierbei erlangte Naphtalin hatte die normalen Eigenschaften und schmolz bei 79.5<sup>0</sup>.

Durch unter Rückfluss kochende, weingeistige Kalilauge wurde das Jodnaphtalin nicht angegriffen.

## 2) Aromatische Kohlenwasserstoffe und Cyangas.

Das vielfach ähnliche Verhalten des Cyangases und der Halogene hat von jeher die Aufmerksamkeit der Chemiker gefesselt; die Entdeckung dieser Uebereinstimmung durch Gay-Lussac legte zuerst der Radicaltheorie ein sicheres Fundament.

Ohne auf die einzelnen Analogien und Nichtanalogien einzutreten, ist doch hervorzuheben, dass gecyante Kohlenwasserstoffe (Nitrile) noch nicht nach der für die Chlor- und Bromkohlenwasserstoffe gewöhnlichen Darstellungsmethode erhalten worden sind, d. h. durch directe Cyanirung.

Es lag bezüglich der Erlangung von Nitrilen nahe, Kohlenwasserstoffe mit leicht veränderlichen Cyanmetallen z. B. Cyanquecksilber zu erhitzen. Diese Versuche sind von Hrn. Schelnberger übernommen worden.

Zunächst wurde reines Benzol mit Cyanquecksilber eingeschmolzen und circa 10 Stunden lang bei 300—350<sup>0</sup> erhalten. Die innere Wandung des Versuchsrohres war mit schwarzem Paracyan sammt einzelnen Quecksilberkügelchen überzogen; das Rohr enthielt nur wenig Druck, doch war Blausäure schon aus Geruch und durch die gewöhnlichen Reactionen zweifellos zu erkennen, auch zeigte die ziemlich helle Reactionsflüssigkeit beim Verdunsten auf der Handfläche den charakteristischen Geruch des Benzonnitrils. Der übliche Verseifungsprocess lieferte merklich Ammoniak und etwas Benzoëssäure. Diese hatte alle typischen Eigenschaften incl. den Schmelzpunkt zu 121<sup>0</sup>.

Bei einem zweiten Versuch und noch höherer Temperatur (circa 400<sup>0</sup>) war die Ausbeute an Benzonnitril bezw. Säure merklich grösser.

Aehnliche Ergebnisse wie beim Benzol wurden auch mit Toluol erhalten, nur lag hier eine Mischung isomerer Nitrile bezw. Säuren vor.

Naphtalin und Cyanquecksilber gaben unter denselben Umständen ausser Blausäure u. s. w. schliesslich  $\alpha$ -Naphtoëssäure. Schmelzpunkt circa 157<sup>0</sup>. Ihre Menge war allerdings sehr gering.

Es liess sich an Hand der geschilderten Ergebnisse annehmen, dass freies Dicyan und Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur in erheblichem Betrage reagiren würde.

## Benzol und Cyangas.

Hr. Schelnberger leitete reines, aus Mercuridcyanür entwickeltes Cyangas zunächst durch siedendes Benzol und mit einem Ueberschuss

an dessen Dampf durch eine erhitze, mit Bimstein beschickte Röhre, dann in einen Kühlapparat. Bald zeigte sich der betäubende Blausäuregeruch und zwar so, dass für Absorption durch Lauge zu sorgen war.

Das Destillat bildete eine etwas gelbliche Flüssigkeit, welche vorerst scharf nach Blausäure und nach dem Abdunsten dieser prononciert wie Bittermandelöl roch. Beim Rectificiren ging zunächst viel unverändertes Benzol über; um den Siedepunkt des Benzonitrils war das Thermometer eine kurze Zeit lang constant, schliesslich hinterblieben geringe Mengen einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Substanz. Die verschiedenen Destillate wurden zusammen auf Benzoësäure verarbeitet; sie lieferten in der That erkleckliche Mengen dieser Säure. Durch Destillation mit Dampf gereinigt, krystallisirte die Säure in breiten, glänzenden Nadeln mit dem normalen Schmelzpunkt zu  $121^{\circ}$ .

Dass wirklich Benzoësäure vorlag, bestätigte eine Analyse des Silbersalzes. Gefunden 47.23, ber. 47.16 pCt. Silber.

Die Ausbeute an Benzoësäure war zunächst nicht bedeutend. Wie spätere Versuche des Herrn Weber gezeigt haben, ist es vortheilhaft, Benzoldampf mit überschüssigem Cyangas nur sehr langsam durch eine nur schwach rothglühende Röhre zu leiten. Als Cyangas langsam durch kaum siedendes Benzol strich, so dass nach anderthalb bis zwei Stunden blos zwanzig Grm. Destillat vorlagen, enthielt dieses wie die fractionirte Destillation ergab, sehr viel Benzonitril; daraus wurden über 8 Gr. an roher Benzoësäure erhalten.

Die zuletzt erwähnte Säure löste sich nur unvollständig in siedendem Ligroin, krystallisirte zudem in blos wenig entwickelten Formen; sie wurde mit Wasserdampf destillirt und erlangte dadurch alle Eigenschaften der durchaus reinen Benzoësäure. Schmelzpunkt  $121^{\circ}$ .

Der geringe Rückstand in heissem Ligroin löste sich kaum in siedendem Wasser und nur zum kleinsten Theil in Weingeist oder Aether, dagegen leicht und vollständig in Ammoniak.

Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium und während des Erkalten fiel eine körnigkrystallinische Substanz heraus, welche bei  $130^{\circ}$  getrocknet und auf den Metallgehalt untersucht, als das Salz einer Benzoldicarbonsäure befunden wurde. Gef. 45.68, ber. 45.51 Proc. Barium.

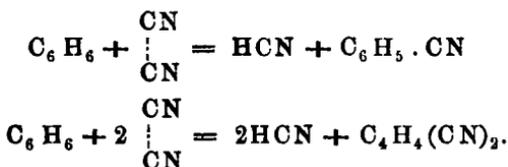
Berücksichtigt man die sehr geringe Löslichkeit des Bariumsalzes, ferner, dass die daraus abgeschiedene Säure von den gewöhnlichen Lösungsmitteln blos spurweise aufgenommen wurde — auch sublimirte ohne vorher zu schmelzen, so ist an ihrer Identität mit Terephtalsäure nicht zuweifeln.

Die Mutterlauge vom Bariumterephtalat lieferte mit Salzsäure einen geringeren Niederschlag, welcher auch von siedendem Wasser

nur wenig, von Weingeist und Aether dagegen leichter gelöst wurde, er schmolz erst bei hoher Temperatur und dürfte Isophtalsäure gewesen sein.

Dass neben Benzonitril auch Dicyanbenzol entsteht, zeigt schon die Destillation der rohen Reaktionsmasse, indem die allerletzte Fraction krystallinisch erstarrt und daraus weiterhin Terephtalsäure (wahrscheinlich neben etwas Isophtalsäure) erhalten werden kann. Ihre Menge ist allerdings nicht gross. (Ob neben Terephtalsäure noch andere Dicarbonsäuren vorkommen, soll noch sicherer ermittelt werden.)

Das Hervorgehen von Mono- und Dicyanbenzol sowie von Blausäure aus Benzol und Cyangas involviret einen Substitutionsprocess, welcher sich direct an die Wirkung des Chlors und Broms auf Kohlenwasserstoffe anschliesst.



Ausser den Nitrilen hatte sich auch etwas Diphenyl gebildet, welches nach ihrer Verseifung mit Wasser abdestillirt und so rein erhalten wurde. Schmelzpunkt 70°.

#### Naphtalin und Cyangas.

Ueber die Wechselwirkung dieser beiden Körper sind von Herrn Schelnberger verschiedene Versuche angestellt worden.

Bei relativ hoher Temperatur entstand nur wenig Naphtonitril, am entschieden meisten sammt der entsprechenden Blausäuremenge, wenn Dicyan und Naphtalin im langsamen Strom durch eine schwach glühende Röhre strichen. — Die Destillation der Rohprodukte lieferte zunächst viel unverändertes Naphtalin, gegen 300° folgte eine Substanz von den Eigenschaften des Cyannaphtalins.

Um alles Cyanür zu fassen, wurde das gesammte Reactionsprodukt auf Säure verarbeitet. Die Säure erwies sich als  $\alpha$ -Naphtoö-säure ohne eingemischtes  $\beta$ -Isomere. Sie wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren zunächst als Calciumsalz dann für sich rein erhalten. Schmelzpunkt 160°.

Eine Analyse ergab die folgenden Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	76.84	76.76
Wasserstoff	4.74	4.66.

Die Ausbeute an  $\alpha$ -Naphtonitril resp.  $\alpha$ -Naphtoö-säure ist unter den zuletzt erwähnten Verhältnissen so erheblich, dass es, wenn eine

bessere Methode fehlte, doch unschwer wäre, genug Säure darzustellen, um sie gründlich studiren zu können.

### 3) Halogencyanüre und aromatische Verbindungen.

Da aromatische Kohlenwasserstoffe schon durch das Dicyan in Nitrile übergehen, so waren Versuche auch mit Halogencyanüren angezeigt, um die Nitrile vielleicht so, selbstverständlich neben einem Halogenwasserstoff, rasch und bequem zu erhalten.

Die Untersuchung des Herrn Schelnberger ergibt nun den gerade umgekehrten Vorgang, indem nicht Nitrile, sondern Halogenkohlenwasserstoffe und daneben Blausäure erhalten wurde.

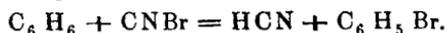
#### Benzol und Bromcyan.

Eine erhebliche Wechselwirkung der beiden Körper zeigte sich erst bei 220—240°, welche Temperatur 5—6 Stunden lang eingehalten wurde. Der Röhreninhalt bestand zum grösseren Theil aus einer dunklen Flüssigkeit sonst aus dunkler, fester Masse mit gelblichen, krystallinischen Partikelchen, welche polymerisirtes Bromcyan zu sein scheinen. Druck war in den Röhren nur wenig vorhanden; sie öffneten sich ohne das Erscheinen der erwarteten Bromwasserstoffdämpfe, dagegen verbreitete sich der charakterisirende Geruch der Blausäure. Letztere wurde zudem in Form von Berliner Blau nachgewiesen. Sachbezüglich sei hervorgehoben, dass Bromcyan mit Natronlauge auch nicht die kleinste Menge von Cyannatrium liefert.

Der vorerwähnte Röhreninhalt wurde mit Aether extrahirt, dieser mit Lauge durchgeschüttelt, dann abgehoben, verdunstet und nun sein Rückstand fractionirt. Zunächst versiedete unverändertes Benzol, dann folgte bei 154—156° ein gelbliches Oel, während eine dunkle wenig erquickliche Masse zurückblieb.

Das zuletzt erlangte Destillat versiedete beim Rectificiren so gut wie vollständig um 154° d. i. der Siedepunkt des Brombenzols. Es hatte auch sonst alle Eigenschaften dieses Körpers inclusive den sehr beträchtlichen Bromgehalt.

Demgemäss lag Brombenzol vor



#### Naphtalin und Bromcyan.

Aehnlich wie Benzol und Bromcyan wechselwirken auch das letztere und Naphtalin. Die Reaction erfolgt ganz analog erst oberhalb 200°; sie ist bei 250° ziemlich rasch vollständig. Das Aussehen der Reactionsmasse war ungefähr dasselbe wie beim Benzol, auffallen musste die reichliche Menge an dunkler Flüssigkeit. Auch hier war der Druck im Rohr nur gering, fehlte Bromwasserstoff und hatte sich reichlich Blausäure gebildet.

Die Reactionsmasse wurde wie beim Benzol verarbeitet. Aus dem Aetherauszug hinterblieb viel dunkles Oel. Dieses lieferte beim Erhitzen noch unverändertes Naphtalin, dann um 270° eine helle, ölige Flüssigkeit, oberhalb 270° ging nur noch sehr wenig Substanz über. Der Rückstand bestand aus dunkler, kohliger Masse.

Das um 270° übergegangene Oel versiedete bei erneuter Destillation bei constant 276°. Dies ist der Siedepunkt des gewöhnlichen Bromnaphtalins, dessen Vorliegen zudem durch eine Brombestimmung festgestellt wurde.

	Gefunden.	Verlangt.
Brom	38.80	38.64.

Das Bromnaphtalin entsteht reichlich, jedenfalls ausgiebiger wie unter denselben Umständen das Brombenzol.

Weitere Versuche über das Verhalten von Bromcyan waren wohl überflüssig, dagegen ist noch das reciproke Verhalten des reactionsfähigen

#### Dimethylanilins und Jodcyans

untersucht worden.

Vermischt man diese beiden Körper, so zeigt sich eine fast sofortige Erwärmung und zugleich Entbindung von Blausäure, worauf die Mischung wenigstens gewöhnlich sehr bald zu einer grünlichen, blättrigkrystallinischen Masse erstarrt. Die letztere wurde durch Aspiration abgessaugt und dann aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sehr schöne, perlmutterglänzende Blätter anschossen, welche in allen Eigenschaften mit der von Herrn Weber aus Dimethylanilin und Jod erhaltenen Monojodbase übereinstimmte. Schmelzpunkt, wie ihn Weber gefunden hat, bei 79°.

Das Vorliegen von Monojoddimethylanilin,  $C_6H_4J.N(CH_3)_2$ , wurde ferner durch eine Jodbestimmung dargethan.

Gefunden.	Berechnet.
51.37	51.42.

Hiernach wiederholt sich die auffallende Reactionsweise der Halogencyanüre mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auch an andern Körpern der erwähnten Reihe.

Uebersieht man die geschilderten Untersuchungen, so folgt daraus:

- 1) dass aromatische Halogenkohlenwasserstoffe direct mit Cyanmetallen reagiren können, ebenso kann man
- 2) aus Kohlenwasserstoffen und Cyangas durch directe Substitution Nitrile erhalten, dagegen lassen sich
- 3) diese Körper aus Halogencyanüren und Kohlenwasserstoffen nicht gewinnen. Wohl ist eine Reaction herbeizuführen, sie liefert indessen nur Halogenkohlenwasserstoffe und Blausäure.

Wir beabsichtigen die Untersuchung über das Verhalten des Dicyans und der Halogencyanüre zu organischen Verbindungen weiter ausdehnen zu lassen.

## II. Zur Kenntniss der Benzyl- und Dibenzyl-Essigsäure.

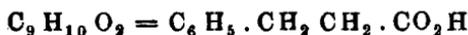
Es sind von Frl. L. Sesemann im Jahre 1874 einige Versuche über benzylirte Essigsäuren ausgeführt worden. Da die Arbeit im hiesigen Laboratorium kaum fortgesetzt werden dürfte, so wollen wir die einmal vorliegenden Ergebnisse nicht länger zurückhalten.

Als Ausgangsmaterial diente das nach der Methode von Frankland und Duppa dargestellte Reactionsprodukt von Natrium und Essigäther. Diese Masse wurde mit Chlorbenzyl am Rückflusskühler und zwar im Oelbade schliesslich bis auf 200° erhitzt. Beim Uebergiessen des erhaltenen Produkts mit Wasser entstand ein rothbraunes Oel, welches abgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt wurde. Zunächst destillirte noch intactes Chlorbenzyl; von 200–300° ging eine lichtgelbe und bewegliche Flüssigkeit über; später folgte ein ziemlich dunkles und zähflüssiges Oel von angenehmem Geruch. Das letztere Produkt war die Hauptmasse.

### Monobenzylessigsäure (Hydro-Zimmtsäure.)

Durch wiederholtes Fractioniren der mittleren Destillate ergab sich schliesslich eine helle, fruchtähnlich riechende Flüssigkeit, welche zwischen 245–250° überging. Offenbar lag ein Ester vor und wurde daraus in der That durch Verseifung u. s. w. eine zunächst ölige Säure erhalten. Dieselbe destillirte bei ca. 280°, bildete ein hellgelbes Oel, welches nach und nach zu langen, centralgruppirten Nadeln erstarrte, welche bei 47° schmolzen. Von heissem Wasser wurde die Säure leicht aufgenommen und beim Erkalten zum Theil zunächst in öligen Tropfen abgesetzt, sie löste sich leicht in Alkohol und Aether. Nach den geschilderten Eigenschaften ist die erhaltene Säure Monobenzylessigsäure (Hydrozimmtsäure, Phenylpropionsäure u. s. w.).

In der That sind die vorhin angeführten Siede- und Schmelzpunkte diejenigen der eben erwähnten Säure. Das Vorliegen von Hydrozimmtsäure



wurde fernerhin durch eine Verbrennung und die Analyse des Bariumsalzes dargethan.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	71.94	72.00
Wasserstoff	7.08	6.66.

Das Bariumsalz (dargestellt unter Anwendung von Bariumcarbonat) krystallisirte aus einer concentrirten, wässerigen Lösung in feinen, unter der Loupe erkenntlichen Nadeln. Es enthielt 2 Mol.

Krystallwasser. Scharf getrocknetes Salz lieferte 31.43 pCt. ber. für  $(C_9 H_9 O_2)_2$  Ba: 31.49 pCt. Barium; Krystallwasser gef. 7.47, ber. 7.64 pCt.

Krystallform und Wassergehalt stimmen mit den Angaben Erlenmeyers über die Bariumverbindung der Hydrozimmtsäure.

#### Dibenzylelessigsäure.

Die oberhalb 300° übergegangene, ölige, zähflüssige Fraction des eingangs erwähnten Destillats wurde wie üblich verseift und schliesslich in Wasser aufgenommen. Durch Salzsäure entstand ein beträchtlicher, voluminöser Niederschlag, der durch allmähliges Zusammenbacken gelblich und harzig wurde. Die Reinigung des Körpers gelingt leicht durch Destillation im Kohlendioxydstrom und mehrfaches Umkrystallisieren aus Ligroin; derart ergaben sich schöne, farblose, prismatische und ihrem Habitus nach quadratische Krystalle. Sie lösten sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und schmolzen constant bei 85°. Die Ergebnisse der Verbrennung entsprachen dem Ausdruck  $C_{16} H_{16} O_2$ , welcher zunächst auf Dibenzylelessigsäure  $(C_7 H_7)_2 \cdot CH \cdot COOH$  zu deuten war.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	79.92	79.99	80.00
Wasserstoff	6.54	6.59	6.66

Das Molekulargewicht der Säure wurde durch die Analyse einiger Salze festgestellt.

Silberdibenzylacetat  $C_{16} H_{15} AgO_2$ . Gef. 31.62 pCt.; ber. 31.12 pCt. Silber. Wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als weisser, flockiger und unlöslicher Niederschlag erhalten.

Bariumdibenzylacetat  $(C_{16} H_{15} O_2)_2$  Ba. Gef. 21.83 pCt.; ber. 22.27 pCt. Barium. Entsteht beim Vermischen heisser Lösungen des Ammoniumsalzes und von Chlorbarium als weisser, dichter Niederschlag. Löst sich kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser. Schiesst aus heissgesättigter Lösung beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln an.

Calciumsalz  $(C_{16} H_{15} O_2)_2$  Ca +  $H_2 O$ . Gef. 7.65 pCt.; ber. 7.72 pCt. Calcium. Wasser gef. 6.39 pCt.; ber. 6.49 pCt. Wurde wie das Bariumsalz dargestellt. Gänzlich ähnliche Eigenschaften.

Durch Lösungen der Dibenzylacetate z. B. des Ammoniumsalzes werden diejenigen der schweren Metalle fast durchweg gefällt und zwar oft unter charakteristischer Färbung.

Destillirt man Dibenzylelessigsäure, etwa als Bariumsalz, mit überschüssigem Natronkalk, so unterliegt sie der normalen Metamorphose, indem als Hauptprodukt Dibenzylmethan entsteht. Das Destillat

ist ein etwas dunkles Oel von aromatischem Geruch. Ein Theil desselben destillirt noch unter  $100^{\circ}$ , weiter zeigte das Thermometer keinen bleibenden Siedepunkt, es stieg rasch über  $300^{\circ}$ , wo die Hauptmasse überging. Die ersten Antheile scheinen acetonhaltig zu sein, jedenfalls enthalten sie reichlich Benzol. Sein Vorkommen konnte durch die Erlangung von Nitrobenzol und weiterhin von Anilin (Siedepunkt  $182^{\circ}$ ; charakteristische Farbreaktionen) sicher festgestellt werden. Es entsteht offenbar durch secundäre Zersetzung.

Das oberhalb  $300^{\circ}$  erlangte Destillat bildete ein fast farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, welches auch bei  $-20^{\circ}$  noch nicht erstarrte. Seine Elementaranalyse führte zur Formel



des Dibenzylmethans (Diphenylpropan).

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	91.60	91.83
Wasserstoff	8.49	8.17.

Hiernach zerfällt die Dibenzylelessigsäure durch überschüssiges Alkali im Wesentlichen wie folgt:



Warme, rauchende Salpetersäure lässt aus dem Dibenzylmethan ein Dinitroprodukt  $C_{15} H_{14} (NO_2)_2$  hervorgehen; durch Brom entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur ein in Nadeln krystallisirendes Substitutionsderivat, welches indessen nicht näher untersucht worden ist.

Es war nach früheren Vorstellungen anzunehmen, dass der Aether der Benzyl- und der der Dibenzylelessigsäure direkt aus einem Natrium- und Dinatrium-Essigäther entsteht. Durch die neueren, schönen Arbeiten von Wislicenus und seinen Schülern ist jedoch ersichtlich, dass zunächst der Aethyläther einer Mono- bezüglich einer Dibenzylacetylessigsäure sich bilden wird, woraus dann unter Abspaltung des Complexes  $C_2 H_2 O$  die Ester der Mono- und Dibenzylelessigsäure hervorgehen.

### III. Ueber Derivate des Dimethylanilins.

Wie die Angaben von Baeyer und Caro zeigen, wird das Nitrosodimethylanilin beim Erhitzen mit Natronlauge zu Nitrosophenol und Dimethylamin zersetzt. Es war von Interesse zu untersuchen, ob an Stelle der Nitrosogruppe auch andere acide Complexe den leichten Ersatz der Gruppe  $N(CH_3)_2$  durch OH impliciren. Dabei war zunächst an das Nitrodimethylanilin zu denken und ist die nachstehende Untersuchung von Hrn. A. Weber<sup>1)</sup> ausgeführt worden.

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation. Zürich 1876.

Mononitrodimethylanilin  $C_6H_4(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ .

Da rauchende Salpetersäure und Dimethylanilin zu heftig reagiren, so ist für ein Verdünnungsmittel zu sorgen.

Setzt man zum Dimethylanilin in der 10–12fachen Menge Eisessig nach und nach in kleinen Quantitäten die theoretische Salpetersäuremenge, so erfolgt eine sichtbare und nun rapide Reaction unter starker Erwärmung erst nach Zugabe fast aller Säure. Auch bei erwärmten Lösungen bleiben die Details der Reaction dieselben. Beim Erkalten krystallisiren gelbe, indessen noch verunreinigte Nadeln heraus; ihre Abscheidung wird durch Wasserezusatz vollständig gemacht. Da die Substanz mit Wasserdämpfen zu wenig flüchtig war, so wurde sie in alkoholischer Lösung unter Zugabe von reiner Thierkohle gekocht. Aus dem eingeeengten Filtrat krystallisirten gelbe Nadeln, indessen mit etwas eingemischter zinnoberrother Substanz. Diese letztere löst sich in Alkohol schwer, in Benzol dagegen leichter wie die Nadeln, so dass man diese durch abwechselndes Umkrystallisiren aus beiden Flüssigkeiten leicht rein erhält. Die so gewonnene Substanz war Mononitrodimethylanilin  $C_6H_4(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ .

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	58.19	58.11	57.83
Wasserstoff	6.17	6.03	6.02.

Der Nitrokörper bildet lange, stablblau glänzende, gelbe Nadeln und schmilzt bei  $163^\circ$ . Er ist keine Base mehr und hat Hr. Weber weder einfache Salze noch auch ein Platindoppelsalz erhalten können.

Von heisser Salzsäure wird die Nitroverbindung gelöst, indessen beim Erkalten offenbar unverändert wieder abgesetzt, indem sie wie früher bei  $163^\circ$  schmolz und chlorfrei war.

Nach Art des Nitrodimethylanilins sollte beim Kochen mit Natronlauge auch die Nitroverbindung zerfallen, nämlich in Nitrophenol und Dimethylamin. Durch Erlangung eines bekannten Nitrophenols wäre zudem die Constitution des Ausgangsproductes erschlossen gewesen. Zum Spaltungsversuch diente eine Lauge von 1.25 spec. Gew. und wurde im Uebrigen Baeyer's Verfahren bei der Nitrosoverbindung benutzt; doch entstand keine Spur von Dimethylamin und die Substanz blieb überhaupt intact. Anderweitige variirte Versuche waren ebenso erfolglos.

Durch trocken Chlorwasserstoff und bei  $180-200^\circ$  wird die Nitroverbindung entmethylyrt, indem reichlich Chlormethyl auftritt; der Rückstand bestand indessen aus einem dunklen und wenig erquicklichem Harz. Das wahrscheinlich zunächst entstandene Nitroanilin war zersetzt worden. Gleich erfolglos blieben Versuche mit concentrirter Salzsäure unter Verschluss. —

Es liess sich bei gleicher Behandlung des Reductionsproductes vom Nitrodimethylanilin ein besseres Resultat erwarten. Die Nitroverbin-

ung reagirt energisch mit einer Zinn-Salzsäuremischung. Wird die erhaltene farblose Lösung stark eingedampft, so erstarrt sie krystallinisch und man erhält durch mehrmaliges Umkrystallisiren, am besten aus Alkohol, glänzende Würfel des Zinndoppelsalzes



gef. 30.05, ber. 29.65 pCt. Zinn.

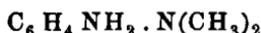
Das durch Schwefelwasserstoff aus dem Zinnsalz erlangte Chlorhydrat krystallisirte aus der salzsauren Lösung in kleinen, weissen und sehr zerfliesslichen Blättchen, welche nicht ohne Färbung umzukrystallisiren sind. Die Salzsäurebestimmung entsprach der Formel des Chlorhydrats vom Amidodimethylanilin



Die Lösung des Chlorhydrats ist normal farblos, sie wird indessen auch durch schwache Oxydationsmittel, wie z. B. Eisenchlorid, und und zwar schon in der Kälte intensiv und prächtig roth bis violett gefärbt. Aehnlich tingirend wirkte auch Platinchlorid; derart waren Versuche um ein Doppelsalz erfolglos.

Durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Natronlauge, Schütteln mit Aether u. s. w., wurde die Base als Oel erhalten. Destillirt geht sie nahezu unverändert über und zwar als zunächst klare, farblose Flüssigkeit; diese bräunt sich indessen sehr rasch und wird zu einer schmierigen, dickflüssigen Masse.

Unter diesen Umständen hat die Reindarstellung der Base ihre Schwierigkeiten, wie denn auch die Verbrennung nur annähernd zur Formel



stimmende Werthe lieferte.

Beweisend für die Constitution der Base war ihre Metamorphose zu Diamidobenzol. Ihre Entmethylierung gelingt leicht. Leitet man bei 180° über das Chlorhydrat des Amidodimethylanilins trockenen Chlorwasserstoff, so entweichen Ströme von Chlormethyl (nachgewiesen als Methylmercaptan und dessen Quecksilberverbindung) und hinterbleibt eine etwas dunkel gefärbte Masse. Diese löst sich leicht in schwach angesäuertem Wasser; durch Schwefelsäure entsteht in der concentrirten Lösung ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich nach seinem Säuregehalt als das Sulfat eines Phenylendiamins erwies. Gef.: Schwefelsäure 47.38 pCt.; ber.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  47.57 pCt.

Beim Zersetzen des Sulfates mit Natronlauge und Ausziehen mit Aether wurde als Rückstand aus diesem ein harzartiger Körper erhalten, welcher zu schönen, weissen Blättchen sublimirte, die bei 130° schmolzen. Durch Braunstein und Schwefelsäure oder mit Eisenchloridlösungen entstanden daraus beim Erwärmen reichliche Mengen von Chinon, das an den charakteristischen Eigenschaften nicht zu verkennen war.

Das vorhin erwähnte Phenylendiamin ist somit die Paraverbindung, welche, wie bekannt, bei 140° schmilzt und leicht in Chinon übergeht. Die Ueberführung des Nitrodimethylanilins, zunächst in Amidodimethylanilin, danu in Phenylendiamin beweist, dass auch die beiden ersten Substanzen nur Parakörper sein können. Dieser Auffassung entspricht ferner die Thatsache, dass wie das Phenylendiamin so auch das Amidodimethylanilin durch Oxydationsmittel in Chinon übergeht. Diese Umbildung vollzieht sich mit Leichtigkeit sowohl durch Braunstein und Schwefelsäure als auch durch Eisenchlorid. Man beobachtet im letzteren Falle das Verschwinden der zunächst erscheinenden prächtigen Färbung, während dafür ein penetranter Chinongeruch auftritt.

Es werde hervorgehoben, dass man schon ein Nitrodimethylanilin kennt, welches die Paraverbindung sein sollte. Schraube<sup>1)</sup> erhielt nämlich diesen Körper durch Oxydation des Nitrosodimethylanilins und andererseits hat Baeyer<sup>2)</sup> aus letzterem Nitrosophenol und daraus das nicht flüchtige also p. Nitrophenol dargestellt. Die Nitroverbindung des Hrn. Weber schmilzt bei 163°, diejenige von Schraube bei 169°; auch soll letztere mit Säuren krystallisirende Salze bilden; also basische Eigenschaften besitzen, welche dem Nitrokörper des Hrn. Weber durchaus abgehen. Wie diese Verschiedenheiten zu erklären sind, ist weiteren Versuchen zu überlassen.

#### Dinitrodimethylanilin $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$ .

Wirkt Salpetersäure auf eine concentrirtere Eisessiglösung des Dimethylanilins ein, so entsteht ein Dinitroderivat dieses Körpers. Das Verhältniss 1 Thl. Dimethylanilin auf 6—7 Thle. Eisessig dürfte das beste sein. Auch bei guter Kühlung ist die Reaction sehr energisch und nicht einheitlich. Mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol führte zu gelben Nadeln, welche um 77° schmolzen und beim stärkeren Erhitzen verpufften. Die Analyse ergab das Vorliegen von Dinitrodimethylanilin.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	45.30	45.49
Wasserstoff	4.51	4.26.

Schraube gewann aus seinem Nitrodimethylanilin durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine Dinitroverbindung, welche in grossen, gelben Nadeln krystallisirte und bei 78.5° schmolz.

#### Monobromdimethylanilin $C_6H_4BrN(CH_3)_2$ .

Da unverdünntes Dimethylanilin mit Brom zu heftig reagirt, so setzte man letzteres in kleinen Portionen zu einer Eisessiglösung der

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, S. 620.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VII, S. 811.

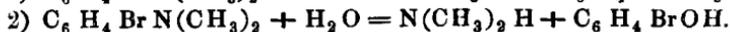
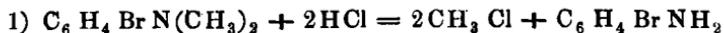
Base (Verhältniss 1:5). Dabei entsteht unter Erwärmung ein Monobromderivat. Weiterer Zusatz von Brom veranlasst ein Umschlag der grünen Färbung ins Braune und die Bildung höherer Bromprodukte. Durch Natronlauge präcipitirt aus der vorher verdünnten Lösung ein grauer krystallinischer Körper, welcher mit Wasserdämpfen zunächst in öligen Tröpfchen übergeht, die bald zu einer blendend weissen Masse erstarren, aus Weingeist schossen silberweisse, glänzende Blättchen an.

	Gefunden.	Berechnet.
Brom	39.73	40.00
	40.22	—

Rascher wird das Monobromdimethylanilin rein erhalten, wenn man das Rohprodukt in Salzsäure löst und dann die Lösung durch Natronlauge fällt. Die Ausbeute an Monobrombase ist nahezu die berechnete.

Das Bromdimethylanilin löst sich sehr leicht in Alkohol, Benzol und Aether und ist ungemein krystallisationsfähig.

Schmelzpunkt für verschiedene Krystallisationen übereinstimmend 55°. Bei 247° (Bar. 722 Mm.) geht die Base unverändert über. Ihre Salze sind leicht löslich und sehr zerfliesslich. Aus ihrer Benzollösung wird sie durch trockenen Chlorwasserstoff als krystallinisches Chlorhydrat gefällt. Dieses verliert schon über Aetzkalk etwas Chlorwasserstoff, auch wird es nur von saurem Wasser durchaus klar gelöst. Deshalb gab auch die Chlorbestimmung einen etwas zu niedrigen Werth: Gef. Chlor 14.20, ber. für  $C_6H_4BrN(CH_3)_2 \cdot HCl$  15.01 pCt. Mit Platinchlorid liefert eine Lösung des Chlorhydrats das wenig lösliche, körnig krystallinische Doppelsalz  $2(C_6H_4BrN(CH_3)_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ . Gef. 24.07, ber. 24.29 pCt. Platin. Durch siedende Natronlauge verschiedener Concentrationen erlitt das Monobromdimethylanilin keine Veränderung, ebensowenig am Rückflusskühler durch concentrirte Salzsäure. Dagegen veranlasst die letztere bei 130—200° neben der Bildung von Methylchlorid auch diejenige eines Monobromanilins. Ganz untergeordnet scheint sich neben Dimethylamin auch etwas Bromphenol zu bilden.



Das Bromanilin wurde mit Natronlauge abgeschieden, dann mit Wasserdämpfen destillirt; es erstarrte und schmolz bei genau 16° und ging bei constant 240° über. Dies sind die Eigenschaften der Metaverbindung, welche von Wurster und Grubemann<sup>1)</sup> aus dem bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzol erhalten worden ist.

Beiläufig sei hier auf die Stellungsisomerie am Kern hingewiesen, welche veranlasst wird, wenn man nicht Acetanilid, sondern Dimethylanilin bromirt.

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII, S. 416.

Es muss noch erwähnt werden, dass ebenfalls das Dimethylanilin durch Chlorwasserstoff wenigstens scheinbar direct in Anilin übergeht und dass eine Monomethylbase nach dem älteren von Hofmann beschriebenen Verfahren nicht isolirt werden kann. Auch beim Erhitzen des Chlorhydrats vom Dimethylanilin war derart neben intacter Substanz nur Methylchlorid und Anilin zu erhalten.

Monojoddimethylanilin  $C_6 H_4 J. N(CH_3)_2$ .

Von Jod wird das reine Dimethylanilin in der Kälte kaum afficirt, dagegen entsteht beim Erhitzen ein offenbar secundäres Produkt, welches sich in Alkohol schön violett löst. Vermischt man Lösungen von Jod und von Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff, so erfolgt schwache Erwärmung; beim Verdunsten schießen weisse Blätter an, welche sich aus Alkohol krystallisiren lassen. Behufs weiterer Reinigung wurde die Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Natronlauge gefällt und nun aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Jodprodukt hat grosse Aehnlichkeit mit dem Monobromdimethylanilin. Eine Jodbestimmung ergab 51.49 pCt. Jod ber. für Joddimethylanilin 51.42 pCt.

Die Jodbase schmilzt bei  $79^0$  zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Säuren lösen sie leicht; ihr Chlorhydrat bildet mit Platinchlorid ein sehr schön krystallisirendes Doppelsalz  $2(C_6 H_4 J (NCH_3)_2 \cdot HCl) \cdot Pt Cl_4$ . Gef. 21.73, ber. 21.77 pCt. Platin. Durch Natronlauge von verschiedener Concentration liess sich Monojoddimethylanilin nicht spalten. Während das Monobromdimethylanilin sehr beständig ist und sogar unverändert destillirt, wird die Jodbasis schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr und mehr bläulich; wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes entsteht fast momentan unter lebhafter Reaction eine dunkle Masse, die sich in Alkohol prachtvoll violett löst. Die Lösung zeigt in Nuance und Intensität der Färbung grosse Aehnlichkeit mit dem Poirier'schen Methylviolett. Wird mit Gräbe angenommen, dass das eine der von Hofmann und Girard<sup>1)</sup> untersuchten methylirten Rosaniline als Tetramethylderivat aufzufassen sei, so ergiebt sich eine nahe Beziehung des Farbstoffes zum Jodmethylanilin wie folgende Gleichung zeigt:



Da beim Erhitzen wenig Jodwasserstoff entweicht, so muss der Hauptsache nach Trijodhydrat des tetramethylirten Rosanilins entstehen.

Weitere Untersuchungen über den hier erwähnten Farbstoff werden vorbehalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, S. 440.