

Wir setzen unsere Untersuchungen über diese, wie die isomeren Azobenzolsulfonsäuren fort, und beabsichtigen auch weitere Derivate derselben zu studiren. Einstweilen sei noch erwähnt, dass bei der trocknen Destillation des azobenzolsulfonsauren Baryts neben Azophenylen noch ein schwefelhaltiger Körper — offenbar Azobenzolsulhydrat — entsteht, der beim Behandeln mit Quecksilberchlorid eine in Alkohol lösliche, krystallisirende Quecksilberverbindung liefert.

Freiburg i. B., 9. April 1878.

193. A. Pinner u. Fr. Klein: Umwandlung der Nitrile in Imide.
III. Mittheilung.

Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzotrinitril.

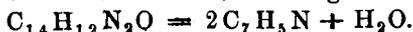
Im weiteren Verfolg unserer Untersuchung über die Umwandlung der Nitrile in Imide haben wir auch die Wirkung der Schwefelsäure auf Nitrile einem erneuten Studium unterzogen. Hofmann und Bukton (Ann. 100, 129 etc.) haben bekanntlich aus Benzotrinitril durch Erhitzen desselben mit rauchender Schwefelsäure Benzoölsulfosäure und Benzoldisulfosäure, aus Acetonitril Methylendisulfosäure erhalten. Vermeidet man jedoch jede Temperaturerhöhung, so gelangt man zu wesentlich anderen Resultaten.

Löst man Benzotrinitril in rauchender Schwefelsäure, so beobachtet man nach einigen Stunden schwachen Geruch nach schwefliger Säure. Giesst man nach ca. 24 Stunden die Lösung in das 5—6fache Vol. Wasser, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Weingeist und Aether, und nach dem Umkrystallisiren aus Toluol, worin er beim Erwärmen leicht löslich ist, durch seinen Schmelzpunkt (231°), als Kyaphenin $3C_7H_5N$ erwies.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist demnach in der Hauptsache dem Benzotrinitril gegenüber eine polymerisirende. Nur der kleinere Theil bleibt nach der Verdünnung in Lösung und besteht aus einer zweiten Substanz, die mit der in den folgenden Zeilen zu beschreibenden identisch ist.

Vermischt man hingegen das Benzotrinitril mit seinem gleichen Gewicht Benzol und trägt das Gemenge in kalt gehaltene Schwefelsäure, so beobachtet man ebenfalls nach einiger Zeit schwachen Geruch nach schwefliger Säure, aber wenn man nach etwa 24 Stunden die Schwefelsäure unter Vermeidung von Wärmeentwicklung mit Wasser verdünnt, so entsteht nur eine geringe Fällung von Kyaphenin, während fast die gesammte Menge in Lösung bleibt. Auf Zusatz von Natronlauge bildet sich dagegen, sobald die Flüssigkeit alkalisch geworden ist, eine sehr reichliche Fällung, welche abfiltrirt, in verdünnter

Salzsäure gelöst und nochmals mit Natronlauge niedergeschlagen wurde. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigte diese Substanz den Schmelzpunkt 106° und die Zusammensetzung

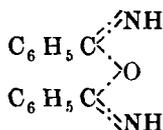


0.1572 Gr. Substanz gaben 0.0788 Gr. H_2O und 0.4306 Gr. CO_2 .

0.1790 Gr. gaben bei $8^{\circ} C.$ und 769 Mm. Bar. 19.2 Cc. feuchten N.

	Theorie	Versuch
C_{14}	75.00 pCt.	74.71 pCt.
H_{12}	5.36 -	5.57 -
N_2	12.50 -	12.88 -

Es hat also eine Addition von 1 Mol. Wasser zu zwei Mol. Benzonitril stattgefunden und nach unseren heutigen Anschauungen muss der Verbindung die Constitution



zukommen.

Sie wäre demnach Dibenzimidooxyd. Sie krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, derben Prismen, schmilzt bei 106° , und besitzt vollkommen basische Eigenschaften. In reinem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, in verdünnten Säuren sehr leicht löslich und giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz.

Ihre Salze besitzen jedoch geringe Beständigkeit, namentlich in der Wärme, sodass auch das Platinsalz bei der Analyse keine scharfen Zahlen gab, sondern durch Verunreinigung mit dem später zu beschreibenden Körper bei verschiedenen Darstellungen in seiner Zusammensetzung sehr schwankte.

Wie man sieht, ist die Gegenwart des Benzols zur Darstellung des Dibenzimidooxyds nothwendig, ohne jedoch an der Reaction selbst Theil zu nehmen. Die Ausbeute ist eine recht gute, wenn auch nicht theoretische.

Die Lösung des Dibenzimidooxyds in verdünnter Salzsäure scheidet bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen auf $70-80^{\circ}$, lange feine, seidenglänzende Nadeln ab. Kocht man eine concentrirtere Lösung wenige Secunden, so geseht dieselbe namentlich nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei einer in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslichen Verbindung. Auch das Platindoppelsalz des Dibenzimidooxyds scheidet beim Kochen mit Wasser nach einiger Zeit neben Platinsalmiak dieselbe Verbindung aus, und ebenso zeigten sich verschiedene Proben des Platinsalzes nach dem Trocknen unter dem Mikroskop mit denselben glänzenden, weissen Nadeln verunreinigt.

Diese zweite Verbindung schmilzt bei 148.5° , ist in heissem

Wasser etwas, in kaltem Wasser kaum, leicht in Weingeist löslich. Ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_{11}NO_2$.

0.1897 Gr. Substanz gaben 0.0879 Gr. H_2O und 0.5170 Gr. CO_2 .

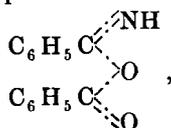
0.1149 Gr. Substanz gaben bei $12^\circ C.$ und 769 Mm. Barom. 7.2 Cc. feuchten N.

	Theorie	Versuch
C	74.66 pCt.	74.33 pCt.
H	4.89 -	5.15 -
N	6.22 -	7.53 -

Es ist demnach das Dibenzimidooxyd nach folgender Gleichung zersetzt worden:



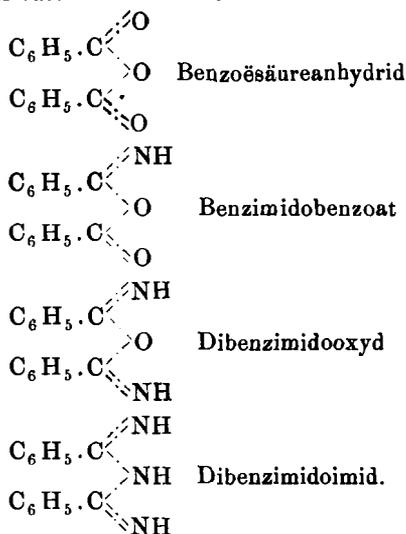
d. h. es ist eine Imidgruppe durch Sauerstoff ersetzt und



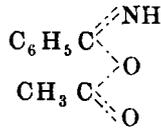
Benzimidobenzoat entstanden.

Kocht man hingegen das Dibenzimidooxyd mit verdünnter Salzsäure längere Zeit, so wird es vollkommen in Benzoësäure zersetzt, welche durch ihren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeit in Alkalien als solche erkannt wurde.

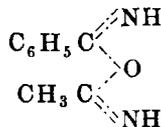
Fasst man die eben beschriebenen beiden Verbindungen mit dem im ersten Hefte dieses Jahrgangs der Berichte von uns als Dibenzimidoimid bezeichneten Körper zusammen, so ersieht man, dass diese drei Verbindungen den allmählichen Uebergang des Benzoësäureanhydrids in Imidderivate anschaulich machen. Wir haben:



Wir werden versuchen, ob unter geeigneten Bedingungen auch die Nitrile der Fettreihe dem Benznitril analog sich verhalten. Zugleich wollen wir verweisen auf die in ganz anderer Reaction (durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzimidoäther) erhaltene Verbindung



Benzimidoacetat (d. Ber. XI, 9), welche das Imidderivat eines gemischten Anhydrids darstellt. Es wäre wohl denkbar, dass man bei Anwendung eines Gemenges zweier Nitrile, z. B. Benznitril und Acetonitril, ein gemischtes Imid



erhielte.

Berlin, Laborat. der Thierarznei-Schule.

194. Ferd. Tiemann u. C. Schotten: Ueber die mittelst der Chloroformreaction aus den drei isomeren Kresolen darstellbaren Oxytoluylaldehyde und die zugehörigen Oxytoluylsäuren.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Januar von Hrn. Tiemann.)

Der eine von uns ¹⁾ hat bereits vor einigen Monaten mitgetheilt, dass wir uns mit dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf alkalische Lösungen der drei isomeren Kresole beschäftigen; wir bitten die Gesellschaft heute um die Erlaubniss, die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate verzeichnen zu dürfen.

Darstellung der Kresole.

Mit dem Namen Kresol hat man früher nicht immer eine einheitliche Verbindung, sondern meist ein Gemisch isomerer Substanzen bezeichnet.

Ein Kresol ist zuerst von Städeler ²⁾ im Kubbarn nachgewiesen worden; später haben Williamson und Fairlie ³⁾ Kresole auch im Steinkohlentheer aufgefunden. Duclos, ⁴⁾ dessen Beobachtungen

¹⁾ Diese Berichte X, 1576.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. LXXVII, 17.

³⁾ Ibid. XCII, 319.

⁴⁾ Ibid. CIX. 136, London Roy. Soc. Proc. VII, 143.