

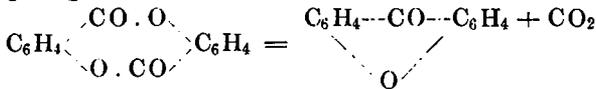
destillirten. In der Retorte blieb eine zähe Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer glasähnlichen Masse erstarrte, ohne Zweifel hauptsächlich aus Salicylid bestehend. Der Destillation unterworfen ging eine ziemliche Menge eines öligen Produktes über, das im Retortenhals krystallinisch erstarrte. Mit Alkohol gewaschen und zwei oder drei Mal daraus umkrystallisirt, wurde diese Substanz in schönen, blassgelben Nadeln erhalten. Bei der Analyse lieferte sie folgende Zahlen, die zu der Formel $C_{13}H_8O_2$ passen:

- I. 0.1450 g Substanz gaben 0.4222 g CO_2 und 0.0571 g H_2O
 II. 0.1488 » » » 0.4335 » » » 0.0559 » »

	Gefunden		Berechnet
C	79.41	79.45	79.59
H	4.37	4.17	4.08.

Diese Substanz schmilzt bei 173.5° und ist offenbar identisch mit derjenigen, die Merz und Weith¹⁾ durch Oxydation des Methylen-diphenyloxyds erhielten, sowie Richter²⁾ beim Destilliren von salicylsaurem Kalium mit Phosphoroxychlorid.

Diese Darstellungsmethoden geben aber sehr schlechte Ausbeuten, während bei der oben beschriebenen gegen 30 bis 40 pCt. der theoretischen Menge erhalten werden. Die Bildung kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Da diese Substanz jetzt verhältnissmässig leicht zu bekommen ist, hat mein Sohn Hr. A. G. Perkin das Studium ihrer Derivate sowie der secundären Körper, die bei ihrer Darstellung aus Salicylsäure erhalten werden, übernommen.

70. W. H. Perkin: Diazoderivate des Nitrobenzylcyanids.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor kurzer Zeit mit der Untersuchung einiger Benzylverbindungen beschäftigt war, stellte ich das Nitrobenzylcyanid dar, ohne zu wissen, dass dieser Körper schon von Radziszewski³⁾ untersucht worden war. Er wurde mit alkoholischem Kali behandelt, um zu sehen, ob er — ähnlich dem Benzonitril — Nitrophenylessig-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 187.

²⁾ Journal f. pr. Chem., N. F., XXIII, 349.

³⁾ Diese Berichte III, 198.

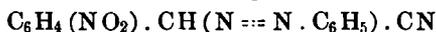
säure liefern würde. Dabei bemerkte ich die eigenthümliche Einwirkung dieses Reagens auf das Cyanid, indem eine intensive Karminfarbe erzeugt wurde. Diese Farbe geht bald in Bräunlichpurpur über und wird schliesslich schmutzig grünlichblau. Czumpelik¹⁾ hat diese merkwürdige Wirkung des Kalis schon früher bemerkt. Wegen der Intensität der Farbe schien mir hier eine definitive Verbindung vorzuliegen, und, da ich gern Aufschluss über ihre Natur bekommen wollte, versuchte ich ein Diazoderivat daraus darzustellen.

Eine alkoholische Lösung von Nitrobenzylcyanid wurde mit alkoholischem Kali gemischt und gleich darauf eine wässrige Lösung Diazobenzolchlorid zugegeben, bis die rothe Farbe ins Gelbliche überging. Das Gemisch, einen braunen Niederschlag enthaltend, wurde mit Wasser verdünnt und der feste Theil auf einem Filter gesammelt, gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Eisessig gereinigt. Das so erhaltene Produkt krystallisirt in schönen, orangegelben Nadeln, fällt aber unter gewissen Umständen aus seinen Lösungen als orangerothes Pulver nieder. Es schmilzt bei 201 bis 202⁰ und liefert beim Analysiren Zahlen, die zu der Formel $C_{14}H_{10}N_4O_2$ stimmen. In alkoholischer Lösung giebt es mit Kalilauge eine schöne, violette Farbe, die beim Zusatz einer Säure wieder verschwindet.

Die Struktur dieser Verbindung ist noch nicht völlig aufgeklärt, doch scheint sie dem neulich von Tiemann²⁾ beschriebenen Phenylanilidoessigsäurenitril analog zu sein, mit dem Unterschied, dass die Diazogruppe an Stelle der Gruppe ($C_6H_5 \cdot NH$) tritt.



Phenylanilidoessigsäurenitril.



Nitrophenyldiazobenzolessigsäurenitril.

Die Bildung dieses Körpers ist scheinbar der des Azonitroäthylphenyls aus Natriumnitroäthan und einem Diazobenzolsalz ähnlich³⁾.

Andere Diazoverbindungen wirken auch auf das Nitrobenzylcyanid ein, und ich bin jetzt mit dem weiteren Studium dieser Körper, sowie mit dem Versuch, andere als die Diazoreste in das Nitrobenzylcyanid einzuschieben, beschäftigt.

Bei der Darstellung des gewöhnlichen Nitrobenzylcyanids — wahrscheinlich die Paraverbindung — erhielt ich kleine Mengen eines zweiten, bei circa 45⁰ schmelzenden Körpers, der sich ohne Zweifel als Orthonitrobenzylcyanid herausstellen wird.

¹⁾ Diese Berichte III, 472.

²⁾ Diese Berichte XV, 2028.

³⁾ V. Mayer und G. Ambühl: Diese Berichte VIII, 751 und 1073.