

kennen, versuchte ich auf die oben erwähnten Thatsachen eine Erkennung der beiden Gase neben einander zu gründen. Zum Versuche wurde derselbe Apparat wie oben benutzt und maass die im Dampf befindliche Strecke des Rohres bei den verschiedenen Versuchen 0.8—1 m. Zur Heizflüssigkeit diente ein aus Petroleum gewonnenes, bei 208—210° am Rückflussrohr siedendes Oel. Es wurde nun nach Verdrängung der Luft ein Gemenge von Arsen-, Antimonwasserstoff und Wasserstoff durch das Rohr geleitet, welches sich bald auf der Innenseite mit einem dichten Metallspiegel überzog. Nach dem Erkalten wurde die äusserlich gereinigte Röhre zu Pulver zerstoßen und mit reinem Zink und Schwefelsäure in einen Kolben gebracht und das entweichende Gas in eine Lösung von Silbernitrat geleitet. Bekanntlich fällt Antimonwasserstoff das Silber als Antimonsilber, während Arsenwasserstoff zu arseniger Säure oxydirt wird. Die vom Antimonsilber abfiltrirte Lösung wurde nun durch Salzsäure vom Silber befreit, mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, und der Rückstand im Marsch'schen Apparat auf Arsen geprüft.

Trotz stundenlangem Erhitzen erhielt ich im Berzelius'schen Rohr keine Spur eines Arsenspiegels, wodurch der Beweis erbracht ist, dass dem durch die Hitze ausgeschiedenen Antimon keine Spur Arsen beigemischt war.

Eine quantitative Bestimmung des Antimons lässt sich auf diese Weise nicht herbeiführen, wenn man nicht Röhren von sehr grosser Länge verwenden will. Dagegen lehrt der Versuch, dass es nach dieser Methode sehr leicht ist, neben viel Arsenwasserstoff Spuren von Antimonwasserstoff mit Sicherheit zu erkennen.

Prag, Chem. Laboratorium der K. K. deutschen Universität.

### 571. W. Mellinghoff: Ueber *p*-Cyanbenzylchlorid und einige seiner Abkömmlinge <sup>1)</sup>.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCLXXVI.]

(Eingegangen am 9. December.)

Durch Chloriren des *o*-Tolunitrils ist von S. Gabriel und W. Otto <sup>2)</sup> *o*-Cyanbenzylchlorid bereitet worden. Ich habe, von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, die Darstellung und Untersuchung der ent-

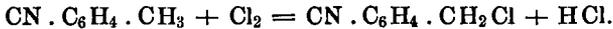
<sup>1)</sup> Auszug aus des Verfassers Inaug.-Dissertation, Berlin 1889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2222. Weitere Untersuchungen über die Chlorsubstitutionsproducte des *o*-Cyanoluols und ihr Verhalten sind ausgeführt

sprechenden *p*-Verbindung ausgeführt und theile im Folgenden die Ergebnisse der Arbeit mit.

*p*-Cyanbenzylchlorid,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ .

Leitet man in nahezu siedendes *p*-Cyantoluol Chlor ein, bis das Gewicht der Flüssigkeit sich um 30 pCt. vermehrt hat, so ist reichlich *p*-Cyanbenzylchlorid entstanden:



Das Reactionsproduct wurde, noch warm, auf einen unten mit einem Korke verschlossenen Trichter gebracht, in den ein Platinconus eingelegt worden war. Nach vollständigem Erkalten wurde der Kork weggenommen; die flüssigen Antheile konnten dann mittelst der Strahlpumpe von der Krystallmasse getrennt werden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das *p*-Cyanbenzylchlorid rein.

Die Verbindung schmilzt bei  $79.5^\circ$ , siedet unter 756 mm Druck bei  $263^\circ$  (uncorr.). Heisses Wasser löst wenig davon auf, in Alkohol, in Aether, in Chloroform und in Benzol ist sie leichter löslich.

Hr. Dr. Fock hatte die Güte, aus Alkohol erhaltene Krystalle des *p*-Cyanbenzylchlorides zu messen.

»Rhombisch:

$$a : b : c = 0.7495 : 1 : 0.4314.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \infty \check{P} \infty (010), m = \infty P (110), q = \check{P} \infty (011), r = \bar{P} \infty (101).$$

Farblose Prismen von 2—3 mm Durchmesser, an denen das Brachypinakoid meist nur untergeordnet auftritt. Brachy- und Makrodoma sind in der Regel von gleicher Grösse.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : 110 = 73^\circ 42'$		— —
$q : q = 011 : 011 = 46^\circ 40'$		— —
$r : r = 101 : 101 = 59^\circ 55'$		$59^\circ 50'$
$r : m = 101 : 110 = 66^\circ 34'$		$66^\circ 29'$
$q : m = 011 : 110 = 76^\circ 34'$		$76^\circ 16'$

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis.

Durch die Prismenflächen und das Brachypinakoid gesehen, waren optische Axen nicht zu erkennen.«

---

worden von Gabriel, diese Berichte XX, 2231 ff., Gabriel und Weise, ebend. 3197, Gabriel und Hausmann, ebend. XXII, 2017 und 2019.

	Gefunden	Ber. für $C_8ClH_6N$
C	63.21	63.37 pCt.
H	3.97	3.96 >
Cl	23.10	23.43 >
N	9.24	9.24 >

*p*-Cyanbenzylcyanid,  $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ .

Durch Erwärmen von *o*-Cyanbenzylchlorid mit Cyankalium haben Gabriel und Otto <sup>1)</sup> *o*-Cyanbenzylcyanid dargestellt. Nach Maassgabe dieser Vorschrift wurde aus dem soeben beschriebenen Chloride das *p*-Cyanbenzylcyanid bereitet.



Die durch Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser in sehr langen Nadeln erhaltene Verbindung reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das *p*-Cyanbenzylcyanid ist in heissem Wasser etwas löslich, leichter in Alkohol, in Aether, in Chloroform und in Benzol. Es schmilzt bei 100° und siedet oberhalb 360°.

	Gefunden			Ber. für $C_9H_6N_2$
	I.	II.	III.	
C	75.63	75.80	—	76.05 pCt.
H	4.23	4.27	—	4.23 >
N	—	—	19.43	19.72 >

Das *p*-Cyanbenzylcyanid ist das Dinitril der Homoterephtalsäure und lässt sich, wie zu erwarten war, in letztere überführen; als Zwischenproducte bei diesem Uebergang des Dinitrils (I) in die Dicarbonsäure (IX) sind die nachstehenden unter II—VIII aufgeführten Körper denkbar:

- I.  $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ .
- II.  $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ .
- III.  $CONH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ .
- IV.  $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .
- V.  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ .
- VI.  $CONH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ .
- VII.  $CONH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .
- VIII.  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ .
- IX.  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Es gelang, sie alle darzustellen, wie die folgende Beschreibung lehrt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2224.

*p*-Cyanphenylacetamid,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ .

Das durch Krystallisation aus Alkohol erhaltene und vollkommen trockne *p*-Cyanbenzylcyanid wurde im Porzellanmörser in sehr feines Pulver verwandelt, mit der 15fachen Gewichtsmenge 38 pCt. Salzsäure angerieben, in eine Kochflasche gegeben und die Flüssigkeit so schnell wie möglich bis zum Aufwallen erhitzt. Das in der Flüssigkeit zu Anfang des Erhitzens gleichmässig suspendirte Pulver stieg bei zunehmender Wärme an die Oberfläche und wurde durch Schwenken des Kolbens von Zeit zu Zeit wieder vertheilt. Die Temperatur war bis 70° gestiegen und die Flüssigkeit nahezu klar geworden, wenn die Salzsäure aufwallte.

Das Reactionsproduct wurde auf etwa 40° abgekühlt und durch Asbest in die anderthalbfache Gewichtsmenge Ammoniakflüssigkeit (spec. Gewicht 0.96) hineinflütrirt, die zuvor mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt worden war. Beim Erkalten schieden sich aus der schwach ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit Krystalle aus, welche aus verdünntem Alkohol mehrmals krystallisirt wurden.

Der erhaltene Körper schmilzt bei 196.5° (uncorr.). Er löst sich leicht in Alkohol, auch reichlich in heissem Wasser. In Aether und in Chloroform ist er ebenfalls löslich.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$
C	67.79	67.50 pCt.
H	5.38	5.00 »
N	17.35	17.50 »

Es war demnach eine der beiden Cyangruppen in das Carbin-säureradical übergegangen, doch blieb unentschieden, ob diese Verseifung des *p*-Benzylcyanides am Kerne oder in der Seitenkette stattgefunden hatte.

Die Constitution der erhaltenen Verbindung war mit Sicherheit durch den folgenden Versuch zu entscheiden, für welchen ausführlichere Angaben weiter unten sich finden:

Das oben beschriebene *p*-Cyanbenzylchlorid wurde in das Amid,  $\text{CONH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , und dieses mittelst Cyankalium in  $\omega$ -Cyanparatoluylsäureamid,  $\text{CONH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{CN}$ , übergeführt.

Da diese Verbindung mit der eben beschriebenen vom Schmelzpunkt 196.5° nicht identisch ist, so kann letztere nur das isomere *p*-Cyanphenylacetamid sein.

Neben dem *p*-Cyanphenylacetamid entsteht *p*-Cyanphenylessigsäure; sie wird durch Behandlung mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit aus dem Reactionsproducte entfernt. Ausserdem wird noch ein anderer Körper erhalten, welcher jedoch der oben aufgeführten Reihe der 9 möglichen Verseifungsproducte desselben Nitriles nicht angehört. Er soll am Schlusse beschrieben werden.

Das dem *p*-Cyanphenylacetamid isomere  $\omega$ -Cyanparatoluylsäureamid sollte, wie eben erwähnt, aus  $\omega$ -Chlorparatoluylsäureamid dargestellt werden; man verfährt folgendermassen.

$\omega$ -Chlor-*p*-Toluylsäureamid,  $\text{CONH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ .

$\omega$ -Chlororthotoluylsäurenitril hat Gabriel <sup>1)</sup> durch halbstündiges Erwärmen von 1 g mit 4 ccm Schwefelsäure auf 80 bis 90° in das Amid übergeführt.

Die Paraverbindung kann auf dieselbe Weise dargestellt werden. Sie bildet sich auch, wenn man die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt.

*p*-Cyanbenzylchlorid wurde in der achtfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure gelöst. Nachdem die Flüssigkeit 12 Stunden, oder länger, vor Licht geschützt sich selbst überlassen worden war, wurde sie in ihr achtfaches Volum Wasser gegossen, die Säure durch Ammoniak fast gesättigt, und die ausgeschiedene weisse krystallinische Fällung aus Alkohol umkrystallisirt; sie besteht aus  $\omega$ -Chlorparatoluylsäureamid, welches bei 173° (uncorr.) schmilzt und in heissem Wasser, Aether, Chloroform, Benzol, sowie in 5 Th. siedendem Alkohol löslich ist und in dünnen schillernden Blättchen anschießt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClNO}$
C	56.98	56.63 pCt.
H	5.05	4.72 »
Cl	21.10	20.94 »

$\omega$ -Cyan-*p*-Toluylsäureamid,  $\text{CONH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ .

$\omega$ -Cyanparatoluylsäureamid wurde aus  $\omega$ -Chlorparatoluylsäureamid gemäss der von Gabriel <sup>1)</sup> für die Darstellung von  $\omega$ -Cyanbenzylcyanid gegebenen Vorschrift bereitet. Auf 30.0 g Chlorparatoluylsäureamid wurden 12.0 g Cyankalium verwendet:



Das erhaltene Präparat liefert bei der Krystallisation aus Alkohol farblose Blättchen, welche denen des Chlorproductes sehr ähnlich sind. Sie lösen sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und schmelzen bei 182° (uncorr.).

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}$
C	67.32	—	—	67.50 pCt.
H	5.46	—	—	5.00 »
N	—	17.12	17.19	17.50 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2234.

Durch seinen Schmelzpunkt ist  $\omega$ -Cyanparatoluylsäureamid von dem aus *p*-Cyanbenzylcyanid durch Kochen mit Salzsäure erhaltenen isomeren Körper leicht zu unterscheiden. Die Löslichkeit in Lösungsmitteln ist für beide Körper dieselbe. Dagegen ist die Verschiedenheit der unter denselben Bedingungen aus Alkohol krystallisirten Verbindungen unmittelbar wahrzunehmen: die Krystalle des  $\omega$ -Cyanparatoluylsäureamids erscheinen als sehr zarte Blättchen, die isomere Verbindung bildet derbere Krystalle.

*p*-Cyanphenylessigsäure,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Aus *p*-Cyanbenzylcyanid wird eine Säure erhalten, wenn man dasselbe mit rauchender Salzsäure, wie bei der Darstellung des Amides, erhitzt, und ununterbrochen kocht, bis die Temperatur auf  $105^\circ$  gestiegen ist. Wird der grössere Theil der Salzsäure durch Ammoniakflüssigkeit gesättigt, so scheiden sich aus der filtrirten Lösung prismatische Krystalle aus. Zur Reinigung wird das Product in Ammoniakflüssigkeit gelöst, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und der entstehende Niederschlag mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

In Alkohol löst sich die Säure leicht, reichlich in heissem Wasser, auch in Aether und in Chloroform. Sie schmilzt bei  $152^\circ$  (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$
C	66.70	67.08 pCt.
H	4.27	4.35 »
N	8.34	8.70 »

Die Säure liefert ein smaragdgrünes, in heissem Wasser lösliches Kupfersalz, wenn man die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfatlösung versetzt.

Fügt man der Lösung des Ammoniumsalzes Silbernitrat hinzu, so entsteht ein feinkrystallinisches, in heissem Wasser lösliches Silber-  
salz,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2\text{Ag}$ :

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2\text{Ag}$
Ag	40.62	40.30 pCt.

Da das durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure aus *p*-Cyanbenzylcyanid erhaltene Amid als *p*-Cyanphenylacetamid erkannt worden (s. oben), erschien es wahrscheinlich, dass die bei längerem Erhitzen mit Salzsäure erhaltene saure Verbindung von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$  die dem Amide entsprechende Säure, also *p*-Cyanphenylessigsäure wäre.

Mit der *p*-Cyanphenylessigsäure ist nun eine andere Säure, die  $\omega$ -Cyanparatoluylsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , isomer, deren Entstehung aus dem *p*-Benzylcyanide die Verseifung der Cyangruppe am Phenylkern zur Voraussetzung haben würde. Die Darstellung dieser Verbindung auf einem Wege, welcher über die Structur derselben keinen Zweifel lässt, erschien für die Sicherstellung der Constitution

der soeben beschriebenen Säure vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  wünschenswerth. Diese  $\omega$ -Cyan-*p*-toluylsäure wurde aus Cyankalium und der nachstehend beschriebenen  $\omega$ -Chlorparatoluylsäure, letztere aus ihrem Amide dargestellt.

$\omega$ -Chlor-*p*-toluylsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ .

Das Amid der  $\omega$ -Chlorparatoluylsäure wurde mit der 25fachen Gewichtsmenge officineller Salzsäure  $\frac{5}{4}$  Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Die nach Abstumpfung eines Theiles der Säure in der erkalteten Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle löste man mit nicht überschüssiger verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Die Lösung des Ammoniumsalzes wurde filtrirt, die Säure durch Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die  $\omega$ -Chlorparatoluylsäure schmilzt bei  $199^{\circ}$  (uncorr.). Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, reichlich in heissem Wasser und in Aether. Aus Alkohol krystallisirt die Säure in seidenglänzenden, mikroskopischen Nadelchen, aus Wasser in zarten, gitterartig verbundenen Säulen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{ClH}_7\text{O}_2$
C	56.09	56.30 pCt.
H	4.02	4.10 »
Cl	20.74	20.82 »

Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfatlösung, so erhält man einen hellbraunen, in Wasser schwerlöslichen Niederschlag. Das Silbersalz löst sich in heissem Wasser, zersetzt sich jedoch zum Theil unter Abscheidung von Chlorsilber.

$\omega$ -Cyan-*p*-toluylsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ .

30.0 g  $\omega$ -Chlorparatoluylsäure wurden mit Kalilauge unter Vermeidung eines Ueberschusses gesättigt und die concentrirte wässrige Lösung mit Alkohol und 12.0 g Cyankalium nach Maassgabe der von Gabriel für die Darstellung von *o*-Cyanbenzylcyanid gegebenen Vorschrift erwärmt.

Nach Verjagung des grösseren Theiles des Alkohols auf dem Dampfbade entstand in der zuvor ein wenig mit Wasser verdünnten Lösung auf Zusatz von Salzsäure ein krystallinischer Niederschlag. Derselbe wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die erhaltene Verbindung erwies sich chlorfrei. Sie schmilzt bei  $201^{\circ}$  (uncorr.), ist in Alkohol und Aether leicht löslich, auch löst sie sich in heissem, wenig in kaltem Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$
	I.	II.	III.	
C	66.94	67.12	—	67.08 pCt.
H	4.46	4.97	—	4.35 »
N	—	—	8.57	8.70 »

Das aus dem Ammoniumsalze durch Fällen mit Kupfersulfat zu erhaltende Kupfersalz ist ein hellblauer, in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag. Das Silbersalz ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in feinen, farblosen Nadeln:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6NO_2Ag$
Ag	40.37	40.30 pCt.

Die Verbindung ist nach der Art ihrer Entstehung  $\omega$ -Cyanparatoluylsäure,  $CO_2H.C_6H_4.CH_2CN$ , und mit der aus *p*-Cyanbenzylcyanid erhaltenen Säure derselben Zusammensetzung nicht identisch; diese ist daher die isomere *p*-Cyanphenylelessigsäure,  $CN.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ .

Beide Säuren sind durch die Schmelzpunkte  $152^\circ$  und  $201^\circ$  zu unterscheiden.

Homoterephtalsäureamid,  $CONH_2.C_6H_4.CH_2.CONH_2$ .

Wird *p*-Cyanbenzylcyanid in derselben Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wie unter dem Abschnitt » $\omega$ -Chlorparatoluylsäureamid« für das *p*-Cyanbenzylchlorid angegeben worden ist, und die Schwefelsäure mit Wasser auf etwa das 8fache Volum verdünnt, so scheidet sich in der Winterkälte ein Theil des Reactionproductes aus und bildet warzenförmig gruppirte, sehr harte kleine Krystalle.

Um die Gesamtmenge des entstandenen Körpers zu erhalten, neutralisirt man die verdünnte Schwefelsäure sogleich mit Ammoniak; man erhält alsdann einen weissen Niederschlag, welcher sich in indifferenten Lösungsmitteln nur sehr wenig, leicht in starker Salzsäure löst. Er schmilzt bei  $235^\circ$  (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$
C	60.39	60.67 pCt.
H	5.59	5.62 »
N	15.47	15.73 »

Bei der Zusammensetzung  $C_9H_{10}N_2O_2$  kann die in indifferenten Lösungsmitteln fast unlösliche Verbindung nur das Amid der Homoterephtalsäure sein. Diesem Amide sind die Ammoniumsalze der *p*-Cyanphenylelessigsäure und der  $\omega$ -Cyanparatoluylsäure isomer; sie unterscheiden sich jedoch durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser.

Homoterephtalaminsäure,  $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CONH_2$ ,

wird aus  $\omega$ -Cyanparatoluylsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Säure schmilzt bei  $261^\circ$  (uncorr.). Sie ist schwer löslich in heissem Alkohol und unterscheidet sich hierdurch von der folgenden isomeren Säure. Auch Aether und heisses Wasser lösen sie nur wenig.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
C	60.57	60.34 pCt.
H	5.51	5.03 »
N	7.79	7.81 »

Wird eine Lösung des Ammoniumsalzes der Homoterephtalamin-säure in Kupfersulfatlösung eingegossen, so entsteht ein hellblauer, in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag.

Die Säure unterscheidet sich durch die Farbe dieses Niederschlages von der im Folgenden beschriebenen isomeren Säure, deren Kupfersalz malachitgrün erscheint.

Löst man die Säure in der äquivalenten Menge Ammoniakflüssigkeit und versetzt die Lösung mit Silbernitratlösung, so erhält man ein aus heissem Wasser krystallisirbares Silbersalz.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8AgNO_3$
Ag	37.26	37.76 pCt.

#### Homoterephtalisoaminsäure, $CONH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Wird *p*-Cyanphenyllessigsäure in derselben Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wie unter dem Abschnitt » $\omega$ -Chlorparatoluylsäureamid« für das *p*-Cyanbenzylchlorid angegeben worden ist, so erhält man beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser einen weissen Niederschlag, welcher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether und in heissem Wasser, ist mit der vorangehend beschriebenen Säure isomer und möge daher Homoterephtalisoaminsäure genannt werden. Schmelzpunkt 229°.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
C	60.63	60.34 pCt.
H	5.62	5.03 »
N	7.53	7.81 »

Das Silbersalz dieser neuen Säure wird als ein farbloser, klein-krystallinischer Niederschlag beim Versetzen von Silbernitratlösung mit der Lösung des Ammoniumsalzes erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8AgNO_3$
Ag	37.33	37.76 pCt.

#### Homoterephtalsäure, $CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Das Endproduct der Verseifung des *p*-Cyanbenzylcyanids ist die Homoterephtalsäure. Der einfachste Weg zu ihrer Darstellung ist 3 bis 4 stündiges Kochen ihres Amids mit etwa 20 Theilen 25 procentiger Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das Reactionsproduct gereinigt.

Die Homoterephtalsäure löst sich in 7 Theilen Alkohol von 30° und in 100 Theilen Wasser von 50°; von Aether und von Benzol wird sie kaum gelöst. Sie schmilzt bei 285—288° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
C	60.13	60.00 pCt.
H	4.59	4.44 »

Die Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Kupfersulfatlösung einen spangrünen Niederschlag. Aus Silbernitratlösung und der Lösung des Ammoniumsalzes wurde ein weisser, feinkrystallinischer Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel Ag<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> entsprach:

	Gefunden	Berechnet
C	27.62	27.41 pCt.
H	1.85	1.52 »
Ag	54.68	54.82 »

Bezüglich der älteren Angaben über Homoterephtalsäure sei folgendes angeführt.

Bei der Oxydation von *p*-Normalpropylisopropylbenzol mittelst verdünnter Salpetersäure hat Paternò <sup>1)</sup> im Jahre 1877 neben *p*-Normalpropylbenzoësäure eine Säure C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> erhalten. Ihre Entstehung aus dem genannten Kohlenwasserstoffe hat zu der Annahme geführt, dass ihr die Constitution:



zukomme.

Dieser bisher als Homoterephtalsäure betrachtete Körper ist der Terephtalsäure sehr ähnlich; ich vermuthe, dass er mit derselben identisch ist, und dass der etwas höher gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von der Beimengung einer geringen Menge Propylbenzoësäure herrührt. Eine solche Verunreinigung wäre um so erklärlicher, als die Terephtalsäure wegen ihrer Unlöslichkeit durch Krystallisation nicht gereinigt werden kann und in Folge ihrer Umschmelzbarkeit eines Merkmales für ihre Reinheit, des Schmelzpunktes, entbehrt.

Für die der *p*-Propylbenzoësäure isomere *p*-Isopropylbenzoësäure, die Cuminsäure, ist es ja bereits bekannt, dass sie sich von der Terephtalsäure durch Auskochen derselben mit einem Lösungsmittel nicht vollständig trennen lässt.

Hofmann <sup>2)</sup> erhielt für die durch Oxydation mittelst Chromsäuremischung aus Cuminsäure gewonnene Terephtalsäure Analysen-

<sup>1)</sup> Gazzetta Chimica Italiana, VII, 361.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 97, 197.

werthe, welche ebenfalls zu der Formel  $C_9H_8O_4$  und zu der Annahme einer besonderen Säure, der Insolinsäure, führten.

Hofmann's Beobachtung, dass die Säure beim Erhitzen mit Baryhydrat Benzol, nicht, wie erwartet, Toluol liefert, gestattet heute den Schluss, dass dieselbe im Wesentlichen Terephtalsäure gewesen ist.

Diese Annahme wird durch die Arbeiten von Warren de la Rue und H. Müller <sup>1)</sup> bestätigt, welche durch Oxydation von Römischkummelöl Terephtalsäure erhalten haben.

Bei der Oxydation von Xylol hat Beilstein <sup>2)</sup> für die entstandene Terephtalsäure stets einen zu hohen Kohlenstoffgehalt gefunden, und seine Vermuthung, dass eine Beimischung von Toluylsäure die Ursache hierfür sei, später <sup>3)</sup> durch den Nachweis, dass Toluylsäure bei der Oxydation mittelst Chromsäure in Terephtalsäure übergeht, bestätigt.

Das Vermögen der Terephtalsäure, kohlenstoffreichere Säuren hartnäckig zurückzuhalten, mag demnach die Ursache für die Annahme einer Homoterephtalsäure von den Eigenschaften der Terephtalsäure gewesen sein.

Bei der Beschreibung des *p*-Cyanphenylacetamids ist ein Nebenproduct erwähnt worden, welches sich bei der Behandlung des *p*-Benzylencyanids mit rauchender Salzsäure nicht löst.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus der 80fachen Gewichtsmenge Weingeist zeigte der Körper den Schmelzpunkt  $180^0$  (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{11}N_3$
C	79.42	79.38 pCt.
H	4.64	4.28 »
N	16.00	16.34 »

Das Ergebniss der Analyse entspricht annähernd der Formel  $C_{17}H_{11}N_3$ .

Da nur geringe Mengen von diesem Körper erhalten wurden, konnte derselbe näher nicht untersucht werden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 121, 86.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 133, 41.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 308.