

160. H. K. Günther: Ueber einige Abkömmlinge  
des *p*-Cyanbenzylchlorids.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXIX; vorgetragen in der Sitzung  
von Hrn. Gabriel.]

Aus dem *p*-Cyanbenzylchlorid,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , welches vor  
Kurzem von Mellinghoff<sup>1)</sup> dargestellt und untersucht worden ist,  
habe ich auf Anregung des Hrn. Prof. Gabriel das zugehörige Amin  
und einige andere Abkömmlinge bereitet.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im Folgenden zu-  
sammengestellt.

1. *p*-Cyanbenzylchlorid und Phtalimidkalium

werden im Mengenverhältniss 3.5:4.5 innig mit einander verrieben  
und dann im Rundkolben langsam bis auf  $130^\circ$  erwärmt. Die  
Vollendung der Reaction giebt sich dadurch zu erkennen, dass die  
anfangs breiige Masse während des Erhitzens allmählich steinhart  
geworden ist. Nach dem Erkalten kocht man die Masse zur Be-  
seitigung des Chlorkaliums mit Wasser aus, wobei sie in ein körniges  
Pulver zerfällt. Letzteres wird aus siedendem Eisessig umkrystallisirt;  
nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  der Analyse unterworfen, erwies es  
sich als

*p*-Cyanbenzylphtalimid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	73.28	73.31	—	pCt.
H	3.83	3.83	—	»
N	10.68	—	10.80	»

Der Körper ist nahezu unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol  
und Petroleumäther, schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht löslich  
in Aceton, Chloroform und heissem Eisessig. Aus letzterem kry-  
stallisirt er in gelbbraunen Tafeln, die bei  $183$ — $184^\circ$  schmelzen, und  
deren Farbe wahrscheinlich von minimalen Verunreinigungen herrührt.  
Diese konnten mittelst Knochenkohle nicht entfernt werden. Der  
Körper wurde krystallographisch untersucht, wobei sich folgende  
Resultate ergaben.

Die Krystalle sind asymmetrisch:

$$a : b : c = 0.7212 : 1 : 0.5218.$$

$\alpha = 96^\circ 32'$	$A = 104^\circ 8'$
$\beta = 110^\circ 10'$	$B = 111^\circ 45'$
$\gamma = 102^\circ 18'$	$C = 105^\circ 3'$

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3207.

## Beobachtete Formen:

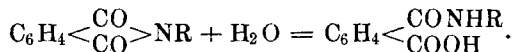
$$b = (010), m = (110), n = (1\bar{1}0), q = (011), l = (0\bar{1}1).$$

Gelbgefärbte Krystalle von 2—3 mm Grösse, meist tafelförmig nach dem Brachypinakoid. Von Randflächen herrschen  $n$  und  $q$  vor.

	Beobachtet	Berechnet
$b : m = 010 : 110 = 42^{\circ} 54'$		—
$b : n = 100 : 1\bar{1}0 = 60^{\circ} 10'$		—
$b : q = 010 : 011 = 56^{\circ} 30'$		—
$b : l = 0\bar{1}0 : 0\bar{1}1 = 67^{\circ} 42'$		—
$q : m = 011 : 110 = 52^{\circ} 28'$		—
$n : l = 1\bar{1}0 : 0\bar{1}1 = 60^{\circ} 22'$		$61^{\circ} 25'$
$m : l = 110 : 0\bar{1}1 = 93^{\circ} 6'$		$93^{\circ} 12'$
$n : q = 1\bar{1}0 : 011 = 90^{\circ} 10'$		$90^{\circ} 15'$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $n$ .

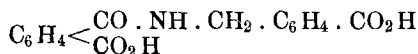
Verhalten des  $p$ -Cyanbenzylphtalimids gegen Natronlauge. Die Alkylphtalimide werden bekanntlich durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Aminsäuren übergeführt nach der allgemeinen Formel:



Das nämliche Verhalten zeigt dem genannten Agens gegenüber das  $p$ -Cyanbenzylphtalimid; doch wird bei dieser Operation gleichzeitig die in der Verbindung enthaltene Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt.

1.0 g Substanz wird in 8—10 cem 30 procentiger Natronlauge anfangs auf dem Wasserbade, später über freier Flamme unter häufigem Umschütteln bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzt. Alsdann verdünnt man mit kochendem Wasser und filtrirt. Das Filtrat erstarrt auf Zusatz von heisser, verdünnter Salzsäure zu einer weissen, voluminösen Masse, welche nach dem Filtriren und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol sich erwies als

$p$ -Carboxybenzylphtalaminsäure,



Ber. für $C_{16}H_{13}O_5N$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 64.22	63.94	64.16	—	»
H 4.35	4.46	4.31	—	
N 4.67	—	—	4.92	

Die Säure schmilzt bei  $255^{\circ}$  und ist durch ihre geringe Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausgezeichnet; aus siedendem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in mikroskopisch

feinen Nadeln aus. Zur Darstellung des Silbersalzes schwemmt man die Säure in Wasser auf und versetzt sie mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Ammoniak; die von der ungelösten Säure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Silbernitrat versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln scheidet sich das Silbersalz in prismatischen Krystallen ab:

Ber. für $C_{16}H_{19}O_5N Ag$	Gefunden
Ag 42.10	41.96 pCt.

#### Spaltung der *p*-Carboxybenzylphthalaminsäure.

Wenn man 2 g der Dicarbonsäure mit 8 ccm concentrirter Salzsäure 2 Stunden lang am Rückflusskühler kocht, bleibt die Substanz grösstentheils unangegriffen. Bei höherer Temperatur wird sie dagegen leicht zerlegt; man erhitzt zu dem Ende z. B. 10 g Säure mit 40 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr während 3 Stunden auf  $200^{\circ}$ . Der Rohrinhalt, ein Krystallbrei, wird mit wenig kaltem Wasser versetzt, die Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zum Trocknen verdampft. Das zurückbleibende, hellgelbe Pulver wird in wenig heissem Wasser gelöst; auf Zusatz von essigsaurem Natrium fallen beim Reiben mit dem Glasstabe feine Krystallschuppen aus, welche man aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei  $100^{\circ}$  trocknet. Der Analyse zufolge hat das Präparat die Zusammensetzung  $C_8H_9NO_2$ , ist also, wie erwartet wurde,

Benzylamin-*p*-carbonsäure,  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

Ber. für $C_8H_9NO_2$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	63.58	62.45	63.57	63.48	— pCt.
H	5.96	6.00	6.10	6.09	— »
N	9.37	—	—	—	9.35 »

Die Benzylamin-carbonsäure krystallisirt aus Wasser sowie aus Eisessig in gelben Schuppen, die in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin, Aceton unlöslich sind. Wenn man die Amidosäure in warmem Wasser löst und mit concentrirter Salzsäure versetzt, so scheidet sich das Chlorhydrat der Säure in prachtvollen 4—5 mm langen Nadeln aus. Die Messung am Goniometer zeigte, dass die Krystalle dem rhombischen System angehören:

$$a : b : c = 0.5742 : 1 : 0.9630.$$

Beobachtete Formen:

$$c = (001) \infty P, b = (010) \infty P \infty,$$

$$q = (011) P \infty, m = (110) \infty P.$$

Kleine Prismen. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis. Das Doma in einzelnen Individuen auftretend.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : 1\bar{1}0 = 68^\circ 30'$		—
$q : q = 011 : \bar{1}01 = 82^\circ 6'$		—
$b : m = 010 : 110 = 47^\circ 7'$		47.5'

Ebene der optischen Axen = Basis.

Das Salz ist löslich in Wasser, Alkohol, Ligroin, Chloroform, nicht löslich in Aether, Eisessig, Benzol. Das Platindoppelsalz,  $(C_8H_9O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , wurde als gelber, amorpher Niederschlag erhalten.

	Berechnet	Gefunden		
	für $(C_8H_9O_2N)_2H_2PtCl_6$	I.	II.	III.
Pt	48.82	48.72	48.86	— pCt.
Cl	27.29	—	—	27.44 »

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Goldchlorid ein sehr schönes, in Prismen ausgebildetes, schwerlösliches Goldsalz.

Wenn die Benzylamin-*p*-carbonsäure in der üblichen Weise mit Salpetrigsäure reagirte, so durfte man als Reactionsproduct die bereits von Kekulé und Dittmar<sup>1)</sup> dargestellte und von Löw<sup>2)</sup> untersuchte *p*-Oxymethylbenzoësäure vom Schmelzpunkt 181° erwarten. Die gewünschte Umsetzung war jedoch nicht zu erzielen, vielmehr bildeten sich nur geringe Mengen einer Substanz, welche bei 225 bis 230° unter Bräunung und Schäumen zerfiel.

Es wurde deshalb versucht, zur gewünschten Oxysäure zu gelangen durch Zusammenbringen von:

## 2. *p*-Cyanbenzylchlorid und Kalilauge,

in der Erwartung, dass diese Körper nach der Gleichung  $Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN + 3 H_2O = NH_4Cl + OH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  reagiren würden.

Man erhitzte zu dem Ende 2 g des Chlorkörpers mit 10 ccm 33 pCt. Kalilauge am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung (circa 6 Stunden). Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt und die klare Lösung mit Salzsäure übersättigt, worauf sich ein schneeweisser, krystallinischer Niederschlag ausschied. Letzterer ist nicht in Aether, Aceton, Chloroform und Benzol, leicht in Ammoniak und Alkalien löslich, krystallisirt aus heissem Alkohol in undeutlich ausgebildeten Individuen und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

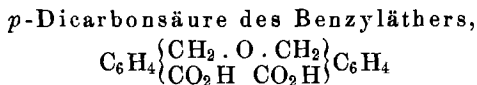
	Ber. für $C_{16}H_{14}O_5$	Gefunden			Ber. für $C_8H_8O_3$
		I.	II.	III.	
C	67.13	67.01	68.81	67.34	63.16 pCt.
H	4.89	5.10	5.13	5.19	5.26 »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 162, 342.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 231, 373.

Die gefundenen Zahlen lehren, dass nicht Oxymethylbenzoësäure  $C_8H_8O_3$ , sondern eine Verbindung  $C_{16}H_{14}O_5$  vorliegt: letztere ist aus dem Chloride nach der Gleichung:

$2 ClCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN + 6 H_2O = 2 NH_4Cl + H_2O + C_{16}H_{14}O_5$   
entstanden, also offenbar als:



aufzufassen. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung hat sich die neue Säure als zweibasisch erwiesen, wie die Analysen des Silbersalzes erkennen lassen:

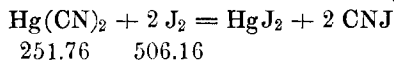
Ber. für $C_{16}H_{12}Ag_2O_5$	Gefunden	
	I.	II.
Ag    43.20	42.92	43.29 pCt.

### 161. Karl Seubert und William Pollard: Dampfdichte und Schmelzpunkt des Jodecyans.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Weder Dampfdichte noch Schmelzpunkt des Jodecyans scheinen bis jetzt bestimmt worden zu sein, wenigstens sind weder in der speciellen Literatur über diesen Körper, noch in den ausführlichen Handbüchern Angaben über diese Grössen aufzufinden. Es mag in der Unbequemlichkeit, welche mit dem Arbeiten mit einem so flüchtigen und zugleich stark giftigen Stoffe verbunden ist, begründet sein, dass die Bestimmung dieser beiden Constanten noch nicht früher unternommen wurde; die Ausführung selbst ist, wie nicht anders zu erwarten war, einfach und leicht gelungen.

Das Jodecyan zu unseren Versuchen, welches namentlich auch sehr trocken sein musste, stellten wir in der schon von Davy und nach ihm von Serullas angegebenen Weise durch Einwirkung von Jod auf Quecksilbercyanid dar. Während die Umsetzungsgleichung



ein Verhältniss von rund 1 Theil Quecksilbercyanid auf 2 Theile Jod erfordert, lautet die Vorschrift von Serullas gerade umgekehrt, indem sie 2 Theile Quecksilbersalz auf 1 Theil Jod empfiehlt. Der sehr bedeutende Ueberschuss des ersteren soll der Verflüchtigung von freiem Jod, das sich dem Jodecyan beimengen würde, vorbeugen. Es