

	Berechnet	Gefunden
C	61.68	61.75 pCt.
H	5.60	6.04 »
N	13.08	12.90 »
S	7.48	7.68 »
1 Mol. C ₂ H ₅ OH	10.85	10.90 »

Die Krystalle dieser Verbindung bleiben an der Luft ganz unverändert und glänzend, zeigen auch beim Erhitzen auf 80—90° nur geringe Gewichtsabnahme und verlieren das 1 Mol. Alkohol erst vollständig bei der angegebenen Temperatur. Durch Lösen in heissem Eisessig erhält man daraus wieder das oben beschriebene bei 160° schmelzende essigsäure Salz. Die sonstigen Eigenschaften stimmen ganz mit den früher von Philips und mir angegebenen überein.

Wie Hr. Buchka mir brieflich mittheilte, zeigt das von ihm erhaltene Thiophenylmethylpyrazolon ein ganz gleiches Verhalten, so dass an der Identität der beiderseits erhaltenen Substanzen nicht zu zweifeln ist.

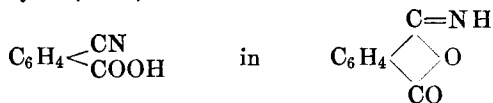
Aachen, im Juli 1890.

393. A. W. Day und S. Gabriel: Zur Kenntniss des *o*-Cyanbenzylchlorids.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium No. DCCLXXXV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli von Hrn. S. Gabriel.)

Wiederholt ist die Beobachtung gemacht worden, dass Derivate des Benzonnitrils, welche ein Hydroxyl an einer in Orthostellung befindlichen Seitenkette enthalten, Umlagerungen erleiden. So stellte z. B. Sandmeyer ¹⁾ fest, dass sich



o-Cyanbenzoesäure

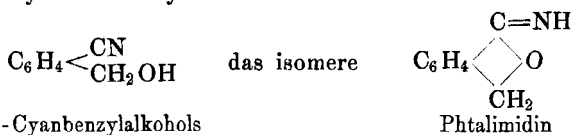
Phtalimid

verwandelt. Gabriel fand ²⁾, dass man bei der Behandlung von

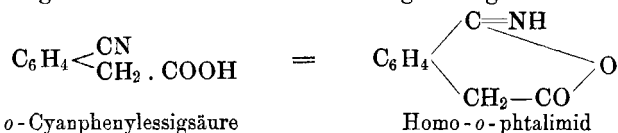
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1499.

²⁾ Diese Berichte XX, 2233.

o-Cyanbenzylaminchlorhydrat mit Natriumnitrit statt des erwarteten



erhält. Auch der Uebergang des *o*-Cyanbenzylcyanids in Homo-*o*-phtalimid¹⁾ unter dem Einfluss warmer Säuren ist gewiss darauf zurückzuführen, dass aus dem erstgenannten Cyanid zunächst *o*-Cyanphenylessigsäure entsteht und sich wie folgt umlagert:



Im Folgenden soll eine Reihe von Versuchen beschrieben werden, welche u. A. zu dem Ergebniss geführt haben, dass auch der mit Schwefel verbundene Wasserstoff eines dem *o*-Cyanbenzylalkohol analogen Mercaptans eine ähnliche Beweglichkeit zeigt, wie sie in den oben angeführten Fällen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe aufweist. Diese Beobachtungen wurden gemacht bei der Untersuchung des *o*-Cyanbenzylrhodanids.

Letzteres stellt man sich aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid²⁾ dar, welches für sämtliche zu beschreibenden Versuche als Ausgangsmaterial diente.

I. Cyanbenzylchlorid und Rhodankalium.

10 g Rhodankalium werden in ca. 200 ccm 95procentigem heissem Alkohol gelöst, mit 15.5 *o*-Cyanbenzylchlorid versetzt und alsdann das Ganze 1¹/₂—2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Den flüssigen Kolbeninhalt giesst man sammt den reichlichen Abscheidungen von Chlorkalium in Wasser, wobei eine weisse Emulsion entsteht, welche bald krystallinisch erstarrt und nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser und verdünntem Alkohol ca. 16—17 g beträgt.

Aus warmem verdünntem Alkohol schießt die Substanz in farblosen Nadeln an, welche bei 86° schmelzen; ihr Staub reizt heftig zum Niesen. Den Analysen zufolge ist der Körper das erwartete

o-Cyanbenzylrhodanid, CN · C₆H₄ · CH₂ · S · CN.

	Ber. für C ₉ H ₆ N ₂ S	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	62.07	62.97	61.94	—	— pCt.
H	3.44	3.77	3.89	—	— »
N	16.09	—	—	16.13	— »
S	18.39	—	—	—	18.62 »

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XX, 2502.

²⁾ Gabriel und Otto, diese Berichte XX, 2222.

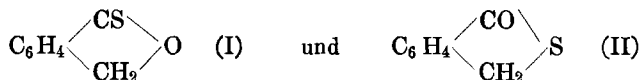
1. *Cyanbenzylrhodanid und Salzsäure.*

Hat man 2 g Rhodanid mit 10 ccm rauchender Salzsäure 5 Stunden lang auf ca. 180° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen des Einschlussrohres reichlich Kohlensäure: in der Salzsäure befinden sich viel Salmiakkrystalle sowie ein Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Die erstarrte Masse wird mit Wasser destillirt; dabei geht ein Körper über, welcher sich theils im Kühler, theils in der Vorlage zu zarten Kryställchen verdichtet und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol grauweiße, dünne, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 57° darstellt. Seinem Verhalten und den Analysen zufolge besteht er aus Graebe's 1)

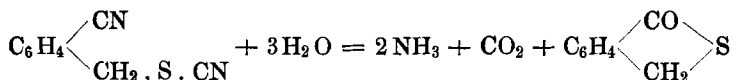
Thiophtalid, C₈H₆SO.

Ber. für C ₈ H ₆ SO	Gefunden			
	I.	II.	III. ²⁾	IV.
C 64.00	64.63	63.89	64.15	— pCt.
H 4.00	4.61	4.65	4.23	— „
S 21.33	—	—	—	20.56 „

Graebe, welcher das Thiophtalid (Schmelzpunkt 60°) aus Nitroso-phtalimidin und Alkalisulhydrat bereitet hat, lässt die Wahl zwischen den Formeln:



Nach der eben beschriebenen (und weiter unten mitgetheilten) Bildungsweise des Thiophtalids muss man sich für die Formel II entscheiden, da sich seine Entstehung aus dem *o*-Cyanbenzylrhodanid ungezwungen wie folgt ausdrücken lässt:

2. *o*-Cyanbenzylrhodanid und Schwefelsäure.

Man löst 15 g Cyanbenzylrhodanid in 75 ccm concentrirter Schwefelsäure auf; erwärmt man nun auf 30—50° und sorgt dafür, dass erst gegen Ende der Reaction die Temperatur auf 60—70° steigt, so bleibt die Flüssigkeit völlig hell und entweicht gleichmässig Kohlensäure ohne Beimengung von Schwefelsäure. Die Einwirkung ist beendet, wenn die Lösung beim Durchschütteln nicht mehr auf-

1) Ann. Chem. Pharm. 247, 288 (diese Berichte XXI, Ref. 728).

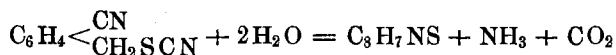
2) Analyse No. III wurde mit einer Portion Thiophtalid angestellt, welche durch die Einwirkung von Salzsäure aus dem unten beschriebenen Di-*o*-cyanbenzylsulfid gewonnen war.

schäumt. Man giesst sie alsdann unter Kühlung in ca. $\frac{1}{2}$ L. Wasser, neutralisirt annähernd mit Ammoniak, filtrirt eventuell von geringen Verunreinigungen ab und übersättigt das wasserhelle Filtrat mit Ammoniak. Dadurch scheiden sich feine Oeltröpfchen aus, welche allmählich beim Reiben und Stehenlassen erstarren. Wenn die Flüssigkeit klar geworden ist, wird die krystallinische, hellbräunliche Masse (ca. 11 g) abfiltrirt. Dieselbe hat besonders in der Wärme einen eigenartigen Geruch, und löst sich sehr leicht in Alkohol, Holzgeist und Aether; aus siedendem Ligroin scheidet sie sich beim Erkalten in nahezu schneeweissen Nadelchen ab, welche sich aber ebenso wie das Rohproduct, (welches für die meisten weiter unten beschriebenen Umsetzungen hinreichend rein ist) an der Luft allmählich bräunen und schliesslich dunkelbraun färben. Schmelzpunkt 62°

Wie die Analysen

	Ber. für C_8H_7NS	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	64.43	64.78	—	—	
H	4.69	5.19	—	—	»
N	9.39	—	8.97	—	»
S	21.48	—	—	21.47	»

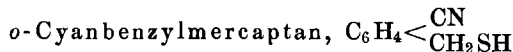
ersehen lassen, und wie die gleichzeitige Bildung von Ammoniak und Kohlensäure lehrt, ist die neue Verbindung aus dem *o*-Cyanbenzylrhodanid nach folgender Reaction hervorgegangen:



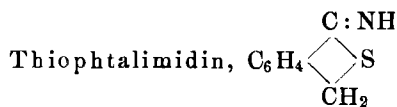
und besitzt mithin die Zusammensetzung des Cyanbenzylmercaptans.

Ist die vorliegende Verbindung nun in der That *o*-Cyanbenzylmercaptan oder hat sie ähnlich dem *o*-Cyanbenzylalkohol, welcher sich in Phtalimidin verwandelt, eine Umlagerung zu Thiophthalimidin erlitten?

Den nachstehenden Untersuchungen zufolge bietet der fragliche Körper C_8H_7NS ein neues, recht anschauliches Beispiel von Tautomerie, da man ihn seinem Verhalten nach sowohl als



wie als

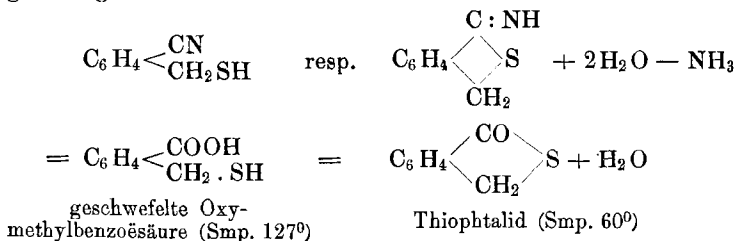


bezeichnen darf.

Er zeigt nämlich einerseits der ersteren Formel entsprechend die sauren Eigenschaften eines Mercaptans, andererseits besitzt er nach Art des Phtalimidins ausgeprägt basische Natur.

a) *Spaltung der Substanz C₈H₇NS durch Natronlauge.*

Kocht man 1 g Schwefelkörper mit 10 ccm Natronlauge, so entweicht allmählich Ammoniak; ist der Ammoniakgeruch verschwunden, so verdünnt man mit Wasser und übersättigt mit Salzsäure, worauf eine krystallinische, ammoniaklösliche Substanz ausfällt; letztere schmolz ohne weitere Reinigung gegen 120° und verwandelte sich beim Kochen mit Wasser in Thiophtalid, welches mit Wasserdampf abgeblasen werden konnte. Diese Zersetzung der Verbindung C₈H₇NS ist mit beiden Formeln vereinbar; man hat nämlich die Reaktionsgleichung:



Die nunmehr zu erwähnenden Umsetzungen dagegen sind nur mit der einen oder mit der anderen Formel vereinbar.

Von einem Körper von der Constitution des *o*-Cyanbenzylmercaptans sind basische Eigenschaften nicht zu erwarten: da nun der Körper mit Säuren wohlcharakterisirte Verbindungen eingeht, so werden dieselben als

b) *Salze des Thiophtalimidins*

bezeichnet werden. Die Substanz löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren auf. Eine salzsaure Lösung der Base giebt:

1. mit Platinchlorid das Chloroplatinat, (C₈H₇NS)₂H₂PtCl₆, welches orangefelbe Prismen bildet, sich schwer in Wasser löst und nach dem Trocknen bei 100° ergab:

Ber. für (C ₈ H ₇ NS) ₂ H ₂ PtCl ₆	Gefunden
Pt 27.71	27.79 pCt.

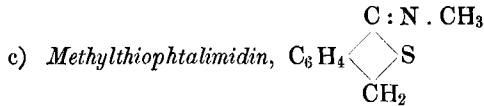
2. mit Pikrinsäurelösung ein schwerlösliches, in feinen Nadeln anschliessendes Pikrat, welches sich beim Erhitzen schwärzt.

3. Das Chlorhydrat, C₈H₇NS · HCl, bildet sehr leicht lösliche, weisse Nadeln, und zersetzt sich partiell beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung. Seine Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass man über eine gewogene Menge der Base trockne Salzsäure leitete und die Gewichtszunahme bestimmte:

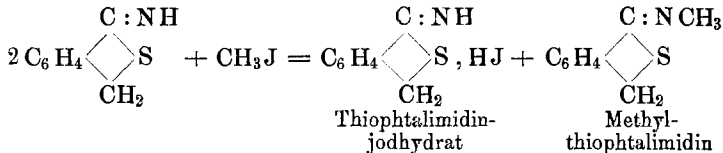
Ber. für C ₈ H ₇ NS · HCl	Gefunden
HCl 19.68	18.90 pCt.

4. Das Jodhydrat, $C_8H_7NS \cdot HJ$, tritt in farblosen Nadeln auf (s. weiter unten), welche sich bei 100° zersetzen.

Ber. für $C_8H_7NS \cdot HJ$	Gefunden
J 45.84	45.15 pCt.



Man löst Thiophthalimidin in überschüssigem Jodmethyl unter gelindem Erwärmen auf und lässt die Lösung, welche sich bald mit Krystallen erfüllt, 1—2 Stunden lang stehen; dann filtrirt man die Krystalle ab, wäscht sie mit Aether und trocknet sie über Schwefelsäure. Sie bestehen aus jodwasserstoffsäurem Thiophthalimidin (s. o.). Durch das von dem Jodhydrat abgesogene Oel und die ätherischen Filtrate wird Wasserdampf geleitet, wobei nach dem Aether eine milchig getrübe Flüssigkeit übergeht. Man sammelt das Uebergehende so lange auf, als noch eine Probe desselben mit Pikrinsäurelösung eine krystallinische Fällung giebt. Aus den gesammelten Destillaten kann man mit Aether ein goldgelbes, basisches Oel ausziehen, welches bei dem Versuch es für sich zu destilliren, zerfiel. Deshalb wurde von der Analyse der obigen Base Abstand genommen und statt ihrer eine Anzahl von Salzen analysirt. Hierbei ergab sich, dass das erwartete Methylthiophthalimidin, $C_8H_6(CH_3)NS$, vorlag, so dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen ist:



Die Ausbeute an Jodhydrat ist fast theoretisch; die Ausbeute an Methylbase beträgt nur etwa $\frac{1}{3}$ der Theorie.

Das Chlorhydrat, $C_8H_6(CH_3)NS \cdot HCl$, gewinnt man am bequemsten, wenn man das wässrige Destillat mit Salzsäure eindampft: es ist im Gegensatz zum Chlorhydrat des Thiophthalimidins bei 100° beständig.

Das Chloroplatinat, $(C_8H_6NS)_2H_2PtCl_6$, ist ein schwerlösliches, bräunlich gelbes Krystallpulver:

Ber. für $(C_8H_6NS)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 26.42	26.61 pCt.

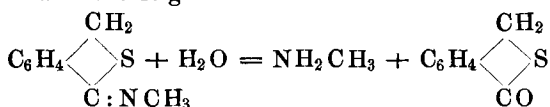
Das Pikrat, $C_9H_9NS \cdot C_6H_3N_3O_7$, tritt in schwerlöslichen, gelben Nadeln auf.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_4SO_7$	Gefunden
C 45.92	45.89 pCt.
H 3.06	3.56 »

Wenngleich es im Hinblick auf die basischen Eigenschaften des Methylkörpers kaum zweifelhaft erscheinen dürfte, dass ein methylirtes Thiophthalimidin und nicht etwa ein methylirtes Cyanbenzylmercaptan (s. weiter unten) vorlag, mit anderen Worten, dass das Methyl am Stickstoff und nicht am Schwefel haften, so wurde zum directen Nachweise dieser Art der Bindung

d) *die Spaltung der Methylbase mit Salzsäure*

vorgenommen. Zu dem Ende erhitze man 0.6 g des Chlorhydrates der Base mit 10 ccm rauchender Salzsäure etwa 5 Stunden auf 180° bis 190°. In der Salzsäure schwammen nunmehr Kryställchen mit allen Eigenschaften des Thiophthalids, und in dem eingedampften Filtrat konnte Methylamin durch Ueberführung in die charakteristischen sechseitigen Tafeln seines Chloroplatinats nachgewiesen werden. Die vorliegende Base ist also in der That Methylthiophthalimidin, und seine Spaltung verläuft wie folgt:



Spricht die basische Natur der Verbindung $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$ und die Constitution sowie das Verhalten ihres eben beschriebenen Methylderivates dafür, dass Thiophthalimidin vorliegt, so kann man dagegen im Hinblick auf die folgenden Umsetzungen den Körper $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$ mit gleichem Rechte als *o*-Cyanbenzylmercaptan ansehen.

e) *Methylirung in alkalischer Lösung.*

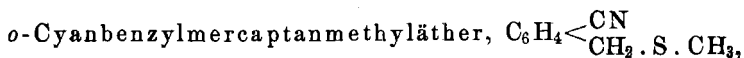
Der Körper $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$ löst sich nach Art der Mercaptane mit Leichtigkeit in fixen Alkalien, nicht in Ammoniak auf. Dass in der entstandenen Lösung ein Salz von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_6\text{N.SNa(K)}$ enthalten ist, erhellt aus folgender Beobachtung.

6 g $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$ werden in 40 ccm normal-alkoholischer Kalilauge gelöst und allmählich mit 9 g Methyljodid versetzt. Darnach bläst man Wasserdampf durch das Gemisch, wobei zunächst der Alkohol und alsdann ein Oel mit dem Wasser übergeht.

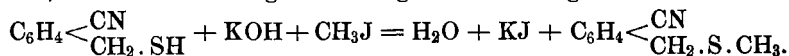
Die Destillate werden mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben verbleibt ein hellgelbes Oel (ca. 5.5 g); dasselbe siedet bei 278° (uncorr.) unter 757 mm Druck, hat einen schwachen, an Mohrrüben erinnernden Geruch und besitzt den Analysen zufolge die Formel $\text{C}_8\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{NS}$:

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{NS}$	Gefunden	
		I.	II.
C	66.26	66.68	— pCt.
H	5.52	5.87	— „
N	8.58	—	8.41 „

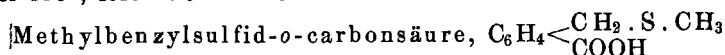
Im Gegensatz zum Methylthiophtalimidin, mit welchem er isomer ist, zeigt der neue Körper keine basischen Eigenschaften. Von verdünnten Alkalien wird er nicht gelöst. Er stellt den



dar, dessen Entstehung durch folgende Gleichung versinnlicht wird:



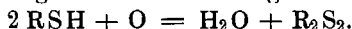
Für die angegebene Constitution spricht das Verhalten der Methylverbindung gegen heisse Salzsäure. Wenn man nämlich 2 g des Methylkörpers mit 12 ccm concentrirter Salzsäure etwa 3 Stunden lang im Digestionsrohr auf 100° erhitzt, so stellt der Rohrinhalt einen Krystallbrei dar. In der wässrigen Lösung ist Salmiak enthalten. Die Krystalle lösen sich schwer in Wasser mit saurer Reaction, schiessen aus verdünntem, heissem Alkohol in farblosen Nadeln an, schmelzen bei 138°, lösen sich in fixen Alkalien und Ammoniak und bestehen aus



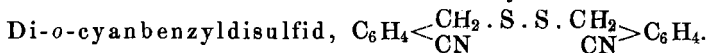
Ber. für C ₉ H ₁₀ SO ₂		Gefunden		
		I.	II.	
C	59.34	59.00	—	pCt.
H	5.49	5.73	—	»
S	17.58	—	17.99	»

f) *Oxydation in alkalischer Lösung.*

Mercaptane werden bekanntlich durch Oxydation sehr leicht in Disulfide übergeführt gemäss der Gleichung:



Um den Körper C₈H₇NS nach dieser Richtung auf seine Mercaptannatur zu prüfen, löste man 3 g desselben in überschüssiger, verdünnter Natronlauge auf und setzte eine Lösung von Kaliumferricyanid hinzu, bis die Flüssigkeit eine bleibende Gelbfärbung zeigte und ein Ueberschuss des Oxydationsmittels in der üblichen Weise zu erkennen war. In dem Gemisch war eine starke Trübung entstanden, welche sehr bald krystallisirte. Die Krystalle wogen nach dem Trocknen ca. 1.5 g, schossen aus heissem Alkohol in langen Prismen vom Schmelzpunkt 124° an und erwiesen sich bei der Analyse als das erwartete

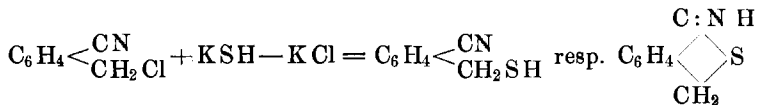


Ber. für C ₁₆ H ₁₂ N ₂ S ₂		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	64.86	65.25	—	—	pCt.
H	4.05	4.41	—	—	»
N	9.46	—	9.58	—	»
S	21.62	—	—	21.99	»

Bei dem Versuch, das vorliegende Dicyanbenzylsulfid durch Verseifen in die entsprechende Dicarbonsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ überzuführen, verlief die Reaction in anderer Weise. Als man nämlich 2 g Disulfid mit 20 ccm concentrirter Salzsäure 3 Stunden lang auf 160° erhitzt hatte, war in dem wasserlöslichen Antheil des Reactionsproductes allerdings reichlich Salmiak, aber merkwürdiger Weise auch Schwefelsäure (ca. 0.3 g) enthalten; das wasserunlösliche feste Product gab bei der Destillation mit Dampf Thiophtalid (ca. 0.4 g), und der nicht flüchtige Antheil bestand aus unverändertem Disulfid (ca. 0.7 g). Demnach scheint die in erster Linie entstehende Dicarbonsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ in $2 \text{C}_8\text{H}_6\text{SO}$ (Thiophtalid) + H_2O + O zu zerfallen, wobei der freiwerdende Sauerstoff einen Theil der Substanz unter Bildung von Schwefelsäure oxydirt.

II. Cyanbenzylchlorid und Kaliumsulfhydrat.

Das im Vorhergehenden beschriebene *o*-Cyanbenzylmercaptan bezw. Thiophtalimidin lässt sich auch nach folgender Reaction bereiten:



Es wäre uns aber wahrscheinlich nicht gelungen, seiner auf diesem Wege habhaft zu werden, wenn wir nicht in Folge der oben erwähnten Beobachtungen mit seinen Eigenschaften vertraut gewesen wären.

Man löst 2 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 2 ccm Alkohol auf und fügt allmählich unter Kühlung 4 ccm (statt der berechneten 3.4 cmm) 4fach normaler alkoholischer Kalilauge hinzu, welche zuvor mit Schwefelwasserstoff völlig abgesättigt worden ist. Dabei fällt sofort Chlorkalium aus, während die überstehende Flüssigkeit gelblich und höchstens schwach röthlich gefärbt erscheint. Nach einstündigem Stehen wird das Gemisch mit Salzsäure schwach übersättigt, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit heissem Wasser behandelt und die erkaltete, von Harz (ca. 0.3 g) abfiltrirte Lösung mit Ammoniak übersättigt; es scheidet sich eine allmählich krystallinisch erstarrende Emulsion ab, welche nach dem Trocknen alle Eigenschaften und Umwandlungen des *o*-Cyanbenzylmercaptans bezw. Thiophtalimidins zeigt.

Wendet man dagegen bei dem vorangehenden Versuch statt der berechneten Menge alkoholischen Kaliumsulfhydrates einen grossen Ueberschuss, etwa den 3—4fachen Betrag, an und lässt das Gemisch stehen, so färbt es sich bald johannisbeerroth und schliesslich tief dunkelroth, und macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar. Allmählich scheiden sich mikroskopische, gekrümmte oder flache Nadelchen ab,

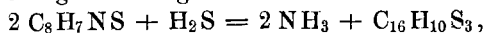
welche im durchfallenden Lichte braun, im reflectirten Lichte metallisch dunkelgrün erscheinen. Am nächsten Tage werden sie durch Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol und dann mit heissem Wasser von anhaftendem Alkali etc. befreit. Sie lösen sich nicht oder spurenweise in den üblichen Lösungsmitteln, können aber aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Mit Vitriolöl geben sie eine prachtvoll magentafarbene Lösung, aus welcher sie durch Wasser anscheinend unverändert in metallisch grünschimmernden Häutchen wieder gefällt werden.

Die nämliche Verbindung lässt sich bereiten, wenn man Thiophtalimidin (2 g) mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat (z. B. 16 ccm von obiger Concentration) vermischt und stehen lässt: auch in diesem Falle scheidet sich die gefärbte Verbindung sehr bald unter vorangehender Röthung der Flüssigkeit ab; dieser Versuch zeigt, dass Thiophtalimidin als Uebergangsproduct bei der Darstellung der neuen Substanz aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid entsteht.

Die Analyse der Substanz führte zu der Formel $C_{16}H_{10}S_3$.

Ber. für $C_{16}H_{10}S_3$	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
C 64.43	64.96	65.11	—	—	
H 3.34	3.91	3.59	—	—	»
S 32.21	—	—	32.00	32.37	»

Die Entstehung der Verbindung aus dem Thiophtalimidin (*o*-Cyanbenzylmercaptan) bezw. aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid lässt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Untersuchungen, die Constitution des Körpers aufzuklären, sind im Gange (vergl. die folgende Abhandlung).

III. *o*-Cyanbenzylchlorid und Ammoniak.

Aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid hat man bis jetzt nur die primäre Base mittelst Phtalimidkalium ¹⁾ bereitet; es wurde nunmehr die Einwirkung des Ammoniaks versucht, um ev. zur secundären resp. tertiären Base zu gelangen, da nach den vorliegenden Erfahrungen vorwiegend und ausschliesslich gerade diese beiden Reihen von Basen aus Benzylchlorid sowie seinen Substitutionsproducten und Homologen mittelst Ammoniak erhalten werden. Der Versuch ergab, dass unter den unten beschriebenen Bedingungen hauptsächlich die secundäre und primäre Base entstehen ²⁾.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XX, 2231.

²⁾ Hr. Robert Jansen hat ähnliche Beobachtungen, welche er demnächst mittheilen wird, am *o*-Nitrobenzylchlorid gemacht: auch dieses Chlorid,

Man bringt 12 g *o*-Cyanbenzylchlorid mit 110 ccm alkoholischem Ammoniak (10procentige Lösung) zusammen und lässt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, indem man von Zeit zu Zeit durchschüttelt. Nach etwa 2 Tagen ist das Chlorid völlig gelöst und beginnt die Abscheidung von Krystallnadeln einer neuen Verbindung; dieselben werden, wenn die Mischung im Ganzen ca. 6 Tage gestanden hat, abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen. In den nächsten 5 Tagen scheiden sich noch geringe Mengen derselben Substanz (A) ab (zusammen ca. 2.5 g). Die Mutterlauge lässt man nunmehr an der Luft verdunsten, wobei eine von etwas röthlichem Harz durchsetzte Krystallmasse (7 g) verbleibt. Letztere wird auf Thon gestrichen, in Wasser gelöst, die Lösung vom Harz abfiltrirt, der verbliebene Salzurückstand in Holzgeist gelöst und die Lösung mit Aether vermischt, worauf sich bald Krystallnadeln (B) abscheiden.

Die Krystalle (A) sind der Analyse zufolge salzsaures Di-*o*-cyandibenzylamin, $(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$	Gefunden
Cl 12.52	12.73 pCt.

Aus der wässrigen Lösung des Salzes fällt Natronlauge die freie Base als bald erstarrendes Oel aus. Dies ist in Alkohol sehr löslich, krystallisirt aber aus heissem Wasser in feinen Nadeln aus; beim Kochen mit Wasser tritt allmählich Zersetzung ein, wie eine auf-tretende Bräunung erkennen lässt. Für die Analyse wurde die ge-fällte Base durch Stehenlassen über Schwefelsäure getrocknet. Schmelz-punkt 125° .

Di-*o*-cyandibenzylamin, $(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3$	Gefunden	
	I.	II.
C 77.73	77.56	— pCt.
H 5.26	5.65	— »
N 17.00	—	17.09 »

Das schon beschriebene Chlorhydrat lässt sich aus wenig heissem Wasser umkrystallisiren und wird aus seiner wässrigen Lösung durch Salzsäure gefällt.

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist ein schwer lösliches, schwach gelb-röthliches Krystallpulver.

Ber. für $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{PtCl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Pt 20.68	20.50 pCt.
$2\text{H}_2\text{O}$ 3.33	3.36 »

welches mit wässrigem Ammoniak fast ausschliesslich die tertiäre Base liefert, giebt mit alkoholischem Ammoniak hauptsächlich die secundäre Base neben der primären.

Gabriel.

Das Pikrat ist ein sehr schwerlösliches krystallinisches Salz, welches gegen 195° schmilzt.

Untersuchung der Krystalle B. Dieselben werden bei 100° undurchsichtig und verlieren an Gewicht. Eine Chlorbestimmung des getrockneten Salzes ergab:

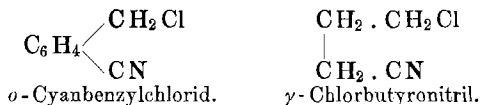
	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₈ N ₂ · HCl
Cl	20.72	21.07 pCt.

Dem Chlorgehalt zufolge ist die Substanz also salzsaures *o*-Cyanbenzylamin¹⁾; auch das Verhalten des Salzes zeigt, dass diese Base vorliegt: als nämlich eine Portion des Salzes mit etwas Salzsäure und Kaliumnitrit versetzt wurde, schieden sich gelbe Nadeln vom Schmp. 155° aus; Nitrosophthalimidin schmilzt bei 156° (vgl. diese Berichte XX, 2232).

394. S. Gabriel: Zur Kenntniss des γ -Chlorbutyronitrils.

(Aus dem I. Berl. Univers.-Laborat. No. DCCLXXXVI); vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli; vom Verfasser.

Anknüpfend an die in der vorangehenden Mittheilung beschriebene Darstellung des *o*-Cyanbenzylmercaptans (bezw. Thiophthalimidins) aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid und im Hinblick auf die eigenthümliche Umwandlung, welche dieses Chlorid sowie die genannte Schwefelbase unter dem Einflusse überschüssigen Kaliumsulfhydrates erleidet, habe ich ähnliche Versuche mit dem γ -Chlorbutyronitril angestellt, weil es der Formel nach in naher Beziehung zu dem aromatischen Chlorid steht:



Bei diesen Versuchen war einerseits die dem *o*-Cyanbenzylmercaptan (Thiophthalimidin) entsprechende Verbindung zu erwarten und war zu prüfen, ob auch sie die Erscheinung der Tautomerie zeigen würde. Andererseits durfte man hoffen, der dem Körper C₁₆H₁₀S₃ entsprechenden fetten Verbindung zu begegnen und an ihr als der einfacheren, erfolgreichere Versuche zur Aufklärung der Constitution anzustellen.

¹⁾ loc. cit.