

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:

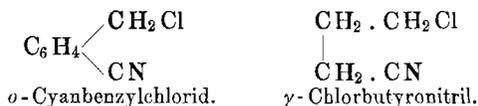
	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> · HCl
Cl	20.72	21.07 pCt.

Dem Chlorgehalt zufolge ist die Substanz also salzsaures *o*-Cyanbenzylamin<sup>1)</sup>; 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 $\gamma$ -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  $\gamma$ -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 C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>S<sub>3</sub> entsprechenden fetten Verbindung zu begegnen und an ihr als der einfacheren, erfolgreichere Versuche zur Aufklärung der Constitution anzustellen.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen; aus den bereits erhaltenen Resultaten, welche des Semesterschlusses halber schon jetzt mitgetheilt werden, sei nur hervorgehoben, dass die der aromatischen Verbindung  $C_{16}H_{10}S_3$  entsprechende Substanz in der That erhalten worden ist.

I.  $\gamma$ -Chlorbutyronitril und Rhodankalium.

Um das dem *o*-Cyanbenzylrhodanid entsprechende Rhodanid zu erhalten, werden 40 g Rhodankalium in 240 ccm siedenden, 96 procentigen Alkohols gelöst, mit 40 g Chlorbutyronitril<sup>1)</sup> versetzt und 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht; dann verjagt man den Alkohol, setzt Wasser zu dem Rückstand, um das Kaliumchlorid zu lösen, und hebt die fast farblose Oelschicht ab. Sie siedet bei gewöhnlichem Druck unter theilweisem Zerfall, dagegen geht sie unter 30—40 mm Druck gegen  $195^{\circ}$  und unter 110—120 mm gegen  $220^{\circ}$  als hellgelbe, nahezu geruchlose Flüssigkeit über, welche nach den Analysen des Hrn. stud. Otto Seitz besteht aus

$\gamma$ -Rhodanbutyronitril,  $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SCN$ .

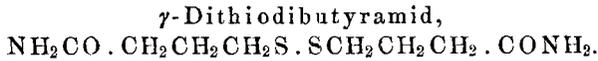
Ber. für $C_5H_6N_2S$		Gefunden	
		I.	II.
S	25.40	25.21	— pCt.
N	22.22	—	22.26 »

Da das *o*-Cyanbenzylrhodanid mit Vitriolöl ziemlich glatt in Kohlensäure, Ammoniak und *o*-Cyanbenzylmercaptan zerfällt (s. d. vorang. Abhdlg.) so wurde ein analoger Zerfall bei dem vorliegenden Rhodanid erwartet. Die Reaction verläuft jedoch in anderer Richtung.

Giesst man das Rhodanid in concentrirte Schwefelsäure, so löst es sich, die Mischung wird schnell heiss und kocht mit explosionsartiger Heftigkeit auf, wobei leicht der grösste Theil aus dem Gefäss geschleudert wird und eine dunkelgefärbte Lösung entsteht. Man verfährt deshalb zweckmässig wie folgt: 5 g Rhodanbutyronitril werden allmählich in 20 ccm Vitriolöl, welche sich in einem 200 ccm-Kolben befinden, allmählich eingetragen und zwar unter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über  $25-30^{\circ}$  steigt. Die Flüssigkeit beginnt sehr bald Gas zu entwickeln, welches aus Kohlensäure und Schwefligsäure besteht. Man lässt den Kolben in einem mit kaltem Wasser gefüllten Gefässe über Nacht stehen, giesst dann die Lösung in kaltes Wasser, übersättigt schwach mit Ammoniak und dampft das Ganze bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ein. Beim Erkalten scheidet sich ein Krystallbrei aus, den man nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, mit Wasser von anhaftendem Ammoniaksalz befreit und aus siedendem

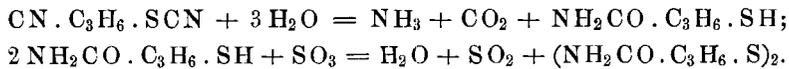
<sup>1)</sup> Henry, Bull. soc. chim. 45, 341; Gabriel, diese Berichte XXIII, 1771.

Wasser umkrystallisirt. Die auf diese Weise erhältlichen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 166—167° bestehen aus

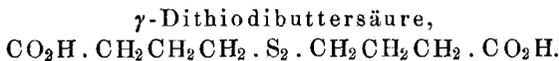


	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	40.68	40.87	—	—	pCt.
H	6.78	7.11	—	—	»
N	11.86	—	11.86	—	»
S	27.12	—	—	27.80	»

Die vorliegende Dithioverbindung ist offenbar aus einer intermediär entstandenen Mercaptoverbindung hervorgegangen im Sinne folgender Gleichungen:



Kocht man eine Lösung des Amides (1 g) in 5 ccm concentrirter Salzsäure  $\frac{3}{4}$  Stunden lang am Rückflusskühler, so senkt sich bald ein Oel zu Boden und erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Letzterer wird abfiltrirt, durch Auswaschen mit Wasser von Salmiak befreit und in siedendem Wasser gelöst, wonach beim Erkalten flache Blättchen anschiessen; diese schmelzen bei 108—109°, lösen sich leicht in Ammoniak und fixen Alkalien und sind



	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$	Gefunden
C	40.34	40.80 pCt.
H	5.88	6.08 »

## II. $\gamma$ -Chlorbutyronitril und Kaliumsulfhydrat.

Nachdem aus dem Rhodanid das gewünschte Mercaptan nicht erhalten worden war, versuchte ich, letzteres aus den in der Ueberschrift genannten Substanzen zu bereiten. Es gelang aber ebenfalls nicht, beim Zusammenbringen äquimolecularer Menge derselben einen definirten Körper zu gewinnen. Wohl aber entstand ein solcher, als man einen Ueberschuss von Kaliumsulfhydrat in Anwendung brachte.

Werden nämlich 2 g  $\gamma$ -Chlorbutyronitril mit 18 ccm 4 fach normaler alkoholischer Kaliumhydratlösung, welche mit Schwefelwasserstoff völlig abgesättigt ist,  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde am Rückflusskühler oder in einer Druckflasche erhitzt, so entsteht eine tiefrothe Lösung, welche beim Erkalten zu einem rothen Krystallbrei erstarrt; letzterer wird mit kaltem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat nahezu farblos erscheint, und dann zur Entfernung des Chlorkaliums mit warmem

Wasser ausgewaschen. Hierbei bleiben prachtvoll zinnberrothe Nadeln (circa 0.5 g) zurück, welche sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol sowie in Benzol lösen und bei 113—114° zu einer granatrothen Flüssigkeit schmelzen.

Ihre Analysen führen zur Formel  $C_8H_{10}S_3$ .

	Ber. für $C_8H_{10}S_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	47.52	47.60	—	
H	4.95	5.05	—	»
S	47.52	—	47.96	»

Der Körper ist mithin aus dem Chlorbutyronitril nach folgender Gleichung entstanden:



welche ihr Analogon in der Bildungsgleichung des Körpers  $C_{16}H_{10}S_3$  findet:



*o*-Cyanbenzylchlorid.

Bei den Versuchen die Constitution der rothen Verbindung  $C_8H_{10}S_3$  aufzuklären, ist bis jetzt nur ein Derivat erhalten worden. Löst man nämlich die Substanz in Jodmethyl auf, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelroth und erstarrt zu einem bräunlichrothen Krystallkuchen; diese Krystalle lassen sich aus warmem Alkohol umkrystallisiren, schmelzen bei 103—104° zu einer schwarzrothen Flüssigkeit, erweichen aber bei längerem Erwärmen auch schon unter 100° und geben mit kaltem Wasser eine gelbe Lösung, welche sich beim Erwärmen trübt. Der Analyse zufolge ist der Körper ein

Jodmethylat,  $C_8H_{10}S_3 \cdot CH_3J$ .

	Ber. für $C_8H_{10}S_3J$	Gefunden
J	36.92	37.33 pCt.

Durch die Fähigkeit Jodmethylate zu bilden, sind unter den Schwefelverbindungen die Sulfide  $R_2S$  charakterisirt; demnach könnte der rothe Körper ein Sulfid  $S < \begin{matrix} C_4H_5S \\ C_4H_5S \end{matrix}$  darstellen und event. aus dem  $\gamma$ -Chlorbutyronitril in der Weise entstanden sein, dass zunächst zwei Moleküle desselben unter Austritt von Chlor durch Schwefel miteinander verkettet worden sind, u. s. w.

Um ein derartiges Sulfid zu bereiten, wurden

### III. $\gamma$ -Chlorbutyronitril und Kaliumsulfid

zusammengebracht. Zu einer Mischung von je 7 ccm 3.8fach normalem alkoholischem Kaliumsulfhydrat und ebenso starkem alkoholischem Kaliumhydrat giebt man 5 g Chlorbutyronitril. Das Ganze wird  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, dann

vom Alkohol befreit, mit Wasser vermischt und das ausfallende Oel (circa 3.8 g) nach dem Trocknen destillirt, wobei es oberhalb 300° als dicke, fast farblose Flüssigkeit übergeht; dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur nahezu geruchlos und besteht aus

$\gamma$ -Thiodibutyronitril,  $S(CH_2CH_2CH_2CN)_2$ .

Ber. für $C_8H_{12}N_2S$		Gefunden	
		I.	II.
S	19.05	19.46	— pCt.
N	16.66	—	17.30 »

Durch halbstündiges Erwärmen mit rauchender Salzsäure (16 ccm) auf dem Wasserbade liefert das Nitril (4 g) eine klare Lösung, welche beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine Krystallmasse hinterlässt.

Diese giebt an kaltes Wasser Salmiak ab, während das Ungelöste aus wenig heissem Wasser in flachen, schiff förmigen Krystallen anschießt, welche bei 99° schmelzen, sich leicht in Ammoniak und fixen Alkalien lösen und in wässriger Lösung deutlich sauer reagiren. Die Substanz ist zufolge einer Schwefelbestimmung, welche Hr. Seitz ausführte,

$\gamma$ -Thiodibuttersäure,  $S(CH_2CH_2CH_2CO_2H)_2$ .

Ber. für $C_8H_{14}SO_4$		Gefunden
S	15.53	15.60 pCt.

Die Versuche, aus dieser Säure oder ihrem Nitril die rothe Verbindung  $C_8H_{10}S_3$  zu bereiten, sind bis jetzt nicht geglückt.

### 395. S. Gabriel und Th. Heymann: Ueber Darstellung und Eigenschaften einiger Oxazoline.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXXVII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Juli von Hrn. S. Gabriel.)

Veranlasst durch die Beobachtungen, dass sich

