

384. P. Reinglass: Ueber *m*-Cyanbenzylchlorid und Cyanbenzaldehyde.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCCXXX.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Nachdem von Gabriel und Otto¹⁾ das *o*-Cyanbenzylchlorid, von Mellinghoff²⁾ das *p*-Cyanbenzylchlorid dargestellt waren, unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. S. Gabriel die Untersuchung der Metaverbindung und einiger Abkömmlinge derselben.

I. *m*-Cyanbenzylchlorid, $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$.

m-Tolunitril wird bei circa 150° chlorirt, bis die Gewichtszunahme 30 pCt. beträgt. Die rothbraune Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem rothgelb gefärbten Krystallkuchen, welchen man durch Aufstreichen auf Thonplatten von der anhängenden Flüssigkeit befreit und dann aus wenig heissem Alkohol in weissen Blättchen oder farblosen Prismen erhält; sie schmelzen bei 67°, sieden bei 258—260° unter 760 mm Druck und sind das erwartete *m*-Cyanbenzylchlorid:

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{NCl}$	Gefunden
C	63.37	63.01 pCt.
H	3.96	4.14 »
Cl	23.43	22.88 »
N	9.24	9.62 »

Das Chlorid ist in siedendem Wasser, aus welchem es in langen, feinen Nadeln auskrystallisirt, ferner in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich. Sein Dampf wirkt auf die Augen und Schleimhäute der Nase äusserst heftig ein; die Substanz selbst erregt, auf die Haut gebracht, heftiges Jucken, auf der Zunge starkes Brennen. Mit Wasserdampf ist sie schwer flüchtig.

II. *m*-Cyanbenzalchlorid, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$,

entsteht, wenn man das von dem Krystallbrei abgesogene, röthliche Oel weiter chlorirt oder in *m*-Tolunitril so lange Chlor einleitet, bis die Gewichtszunahme circa 60 pCt. beträgt; das Reactionsproduct ist ein rothgefärbtes Liquidum, welches bei der Destillation unter starker Salzsäureentwicklung als klare gelbgefärbte Flüssigkeit zwischen 272 und 275° unter 765 mm Druck übergeht.

Die Analysen ergaben:

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}$	Gefunden
N	7.53	7.53 pCt.
Cl	38.17	37.94 »

¹⁾ Diese Berichte XX, 2222.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3204.

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

Da ich zu den unten beschriebenen Reactionen auch der entsprechenden *p*-Verbindung bedurfte, so wurde das von Mellinghoff dargestellte *p*-Cyanbenzylchlorid in der Hitze weiter chlorirt, bis sein Gewicht um etwa 30 pCt. zugenommen hatte. Es resultirte eine bei 273—276° unter 770 mm Druck siedende, farblose Flüssigkeit, welche die erwartete Zusammensetzung besass:

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}$	Gefunden
N	7.53	8.07 pCt.
Cl	38.17	37.68 »

IV. Verhalten des *m*-Cyanbenzylchlorids gegen einige Reagentien.

a) *Cyankalium*. Es werden 6 g *m*-Cyanbenzylchlorid zu einer Lösung von 3 g Cyankalium in 25 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol hinzugefügt, die Mischung circa $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung erhitzt und alsdann etwa zwei Drittel des Alkohols abdestillirt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser scheidet sich ein röthlich gefärbtes Oel ab, welches bald zu farblosen, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken erstarrt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt die Substanz bei 84°. Sie ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2$	Gefunden
N	19.72	20.14 19.74 pCt.
C	76.05	75.82 — »
H	4.23	4.5 — »

Es liegt also das *m*-Cyanbenzylcyanid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, vor.

b) *Schwefelsäure*. Da die Nitrile durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser in die entsprechenden Säureamide, diese durch Aufnahme eines zweiten Moleküls Wasser in die Säuren übergehen, so war zu erwarten, dass *m*-Cyanbenzylchlorid sich in Chlor-*m*-toluylsäureamid und Chlor-*m*-toluylsäure überführen lassen werde, eine Voraussetzung, die sich auch bestätigte.

Gabriel ¹⁾ hat aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid durch halbstündiges Erwärmen mit Schwefelsäure auf 80—90° das Amid erhalten und Mellinghoff ²⁾ durch Einwirkung der Schwefelsäure in der Kälte die entsprechende *p*-Verbindung hergestellt.

Gemäss letzterer Vorschrift trug ich *m*-Cyanbenzylchlorid in die fünffache Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure ein. Das Chlorid löste sich vollständig auf, ohne dass eine sichtbare Reaction eintrat. Nach 15 stündigem Stehen wird die klare Flüssigkeit in ihr etwa

¹⁾ Diese Berichte XX, 2234.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3207.

8 faches Volumen Wasser gegossen und die überschüssige Säure mit verdünntem Ammoniak abgestumpft; dabei scheidet sich ein weisser voluminöser Niederschlag aus, der bald krystallinisch erstarrt. Aus wenig warmem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Substanz bei 124° ; sie ist sehr leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser löslich. Ihr Staub reizt heftig zum Niesen.

Chlor-*m*-toluylsäureamid, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH}_2$.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NClO}$	Gefunden	
N	8.26	8.16	8.69 pCt.
C	56.63	56.26	— »
H	4.72	4.99	— »

c) *Salzsäure*. *m*-Cyanbenzylchlorid wird mit der 20 fachen Gewichtsmenge concentrirter Salzsäure unter Rückflusskühlung erhitzt, wodurch es allmählich in Lösung geht. Aus der klaren, hellgelb gefärbten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die neue Säure in feinen Nadelchen aus, die man abfiltrirt, in verdünntem Ammoniak löst, von geringen Mengen unangegriffenen Chlorides abfiltrirt und durch Salzsäure wieder ausfällt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt sie bei 135° ; sie wird leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. Durch die Analysen erwies sie sich als ω -Chlor-*m*-toluylsäure, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$	Gefunden	
Cl	20.82	20.73	pCt.
C	56.30	56.54	»
H	4.10	4.51	»

Wird die Lösung des Ammoniumsalses mit Kupfersulfatlösung versetzt, so erhält man einen hellblauen, in Wasser schwerlöslichen Niederschlag des Kupfersalzes.

d) *Phtalimidkalium*. 7 g des reinen trockenen Chlorides und 9 g Phtalimidkalium werden innig mit einander verrieben und im Rundkolben langsam auf 125 — 130° erhitzt. Die Reaktionsmasse stellt einen dünnflüssigen Brei dar, welcher, wenn die Temperatur 3 bis 4 Stunden innerhalb der angegebenen Grenzen gehalten wird, allmählich erstarrt, woran man die Beendigung der Reaction erkennt. Die erkalte Masse wird zur Beseitigung des Chlorkaliums mit Wasser ausgekocht und heiss filtrirt. Im Filtrat scheiden sich geringe Mengen des unangegriffenen Chlorides aus; das Reactionsproduct stellt ein körniges Pulver dar, welches aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wird. Schmelzpunkt 147° . Die Analysen ergaben:

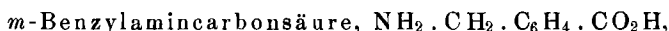
	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
C	73.28	73.08	pCt.
H	3.82	3.99	»
N	10.68	10.80	»

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf



Die Alkylphthalimide werden bekanntlich durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf 200° unter Abspaltung von Phtalsäure in Amine übergeführt. Wenn man daher das *m*-Cyanbenzylphthalimid mit Salzsäure behandelte, so war zu erwarten, dass sich Cyanbenzylamin, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, bilden und dieses durch gleichzeitige Verseifung der Cyangruppe in Benzylamin-*m*-carbonsäure übergeben würde.

Man erhitzte 2 g der Phtalylverbindung mit 10 ccm concentrirter Salzsäure während 3 Stunden auf 200°, verdünnte den Rohrinhalt, einen weissen Krystallbrei, mit wenig Wasser und filtrirte von der abgetrennten Phtalsäure ab. Als das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde, hinterblieb ein gelblich weisser Rückstand, welcher in der That ein Gemenge des Chlorhydrates der Aminosäure und von Chlorammonium darstellte. Zur Abscheidung der Aminosäure wurde der Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst und mit Natriumacetat versetzt; der Versuch blieb jedoch ohne Erfolg, da, wie es scheint, die Löslichkeit der Säure in Wasser durch die gleichzeitige Anwesenheit von Chlorammonium noch erhöht wird. Dagegen gelang es, die Aminosäure durch ihr schwer lösliches Quecksilbersalz abzuschneiden, welches aus der concentrirten Lösung durch Quecksilberchlorid beim Erkalten in schneeweissen Krystallen ausfällt. Diese werden abfiltrirt und in heissem Wasser gelöst; die angesäuerte Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit, dann eingengt und mit Natriumacetat versetzt, worauf beim langsamen Abdunsten die



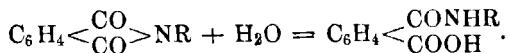
in weissen Schüppchen ausfällt; sie schmilzt bei 215—218°.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden
N	9.37	9.72 pCt.
C	63.58	63.25 »
H	5.96	6.18 »

Die Darstellung der Säure kann man vereinfachen, wenn — wie K. Günther bei der Bereitung der entsprechenden *p*-Verbindung ¹⁾ verfahren ist — die Cyangruppe vor der Abspaltung der Phtalsäure in die Carboxylgruppe übergeführt ist, weil sich in diesem Falle die lästige Beimengung von Chlorammonium vermeiden lässt. Man verfährt wie folgt.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1060.

Die Alkylphtalimide werden bekanntlich durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Aminsäuren übergeführt nach der Gleichung:

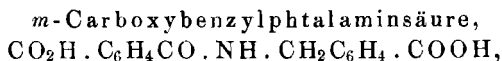


Im vorliegenden Falle wird nun bei dieser Reaction gleichzeitig die Cyangruppe verseift, während das Ammoniak entweicht.

Es wurden 5 g des Phtalimids mit etwa 40 ccm 30 pCt. Natronlauge unter häufigem Umschütteln erhitzt, bis nach etwa 20—25 Minuten der Ammoniakgeruch verschwunden war. Die klare Lösung verdünnte man mit wenig heissem Wasser und übersättigte hiernach mit Salzsäure. Es schied sich ein weisser, voluminöser Niederschlag ab, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde und bei 228—230° schmolz. Die Analysen

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$	Gefunden
N 4.67	4.84 pCt.
C 64.22	63.85 »
H 4.35	4.56 »

lassen ersehen, dass die erwartete



vorliegt.

Wird die Säure durch Salzsäure gespalten, so gelangt man zu der oben beschriebenen Benzylamincarbonsäure.

Zu diesem Zwecke erhitzt man 5 g der Säure mit 25 ccm concentrirter Salzsäure während 3 Stunden im Einschlussrohr auf 200°, verdünnt den Rohrinhalt mit wenig Wasser und filtrirt von der abgeschiedenen Phtalsäure ab. Wird jetzt das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, so bleibt ein gelbes Pulver, das Chlorhydrat der Amidosäure, zurück. Zur Abscheidung der freien Säure wird das salzsaure Salz in wenig heissem Wasser aufgenommen und mit Natriumacetat versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich in weissen Schüppchen die Säure ab.

Löst man sie in wenig heissem Wasser und setzt concentrirte Salzsäure hinzu, so krystallisirt das Chlorhydrat in citronengelben Nadeln aus; die wässrige Lösung desselben giebt mit Platinchlorid das



als körnig krystallinischen, ockergelben Niederschlag:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$	Gefunden
Pt 27.34 ¹⁾	27.38 pCt.

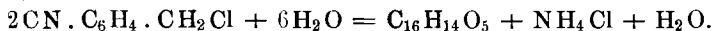
¹⁾ Die von Günther (diese Berichte XXIII, 1061) für das Chloroplatinat der Benzylamin-*p*-carbonsäure berechneten und gefundenen Zahlen sind offenbar durch Druck- oder Schreibfehler entstell.

Aus der heissen Lösung des Chlorhydrates scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid beim Erkalten ein Goldsalz in prachtvollen gelben Prismen ab, welche bei 175—177° unter Zersetzung schmelzen.

e) *Alkali*. Man kann erwarten, dass die Einwirkung von Alkali auf *m*-Cyanbenzylchlorid nach der Gleichung verlaufen wird:



Es würde also eine Oxymethylbenzoësäure entstehen. H. K. Günther¹⁾ erhielt jedoch bei der Einwirkung von Alkali auf die entsprechende *p*-Verbindung die *p*-Dicarbonsäure des Benzyläthers $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$. Die Reaction hatte nach der Gleichung stattgefunden:



Im vorliegenden Falle verlief der Versuch folgendermaassen.

Es wurden 5 g *m*-Cyanbenzylchlorid mit 25 ccm Kalilauge (33 pCt.) unter Rückflusskühlung circa 3 Stunden erhitzt (eine nahezu vollständige Umsetzung ist erst nach 6 $\frac{1}{2}$ —7 Stunden erfolgt, doch erhält man dann im Reaktionsgemisch grosse Mengen eines klebrigen Zersetzungsproductes). Nach dem Erkalten wurde die gelbliche Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, von dem nicht angegriffenen Chloride abfiltrirt und das klare Filtrat durch wenig überschüssige Salzsäure gefällt. Die weisse Fällung, aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt bei 180°, sie ist schwer in Aether, Chloroform, Benzol löslich.

Ber. für $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	Gefunden	Ber. für $\text{O}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$
C 63.16	67.25	67.15 pCt.
H 5.26	5.06	4.89 »

Die Reaction ist also wie in der *p*-Reihe (s. oben) verlaufen; es ist also entstanden die

m-Dicarbonsäure des Benzyläthers, $\text{O}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$.

f) *Kupferniträt*. Zu einer heissen Lösung von 16 g Kupferniträt in 160 ccm Wasser wurden 8 g *m*-Cyanbenzylchlorid hinzugegeben; das Chlorid schmilzt und bleibt als gelbes Oel eine Zeit lang in der siedenden blauen Flüssigkeit suspendirt. Nach 16—17 stündigem Kochen sind die Oeltropfen, während die Flüssigkeit sich intensiv grün färbt, in Lösung gegangen. Beim Erkalten krystallisiren feine weisse Nadelchen aus, welche man abfiltrirt und in Aether löst. Als die concentrirte ätherische Lösung der Krystalle mit Natriumbisulfit vermischt wurde, schieden sich nach einiger Zeit an der Berührungsstelle der beiden Schichten Krystallblättchen aus, welche nach tüchtigem Umschütteln die Flüssigkeit breiartig erfüllten; nach einiger Zeit wurden sie abgesaugt, mit Aether und Alkohol ausgewaschen und mit einer concentrirten Sodalösung destillirt. Mit den Wasserdämpfen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1061.

ging der neue Körper über, welcher, dem Destillat durch Aether entzogen, beim Verdunsten desselben in langen Nadeln zurückblieb. Er schmilzt bei 79—81°, bildet ein Aldoxim und Phenylhydrazon, reducirt Silberlösung schon in der Kälte, nach Ammoniakzusatz unter Spiegelbildung, zeigt also die bekannten Aldehydreactionen:

Der Körper ist leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform löslich. Die Analysen bestätigen, dass

m-Cyanbenzaldehyd, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{ON}$	Gefunden
C	73.28	72.84 pCt.
H	3.82	4.10 »
N	10.68	10.83 »

vorlag.

m-Cyanbenzylphenylhydrazon, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Fügt man zu der wässrigen Lösung des Aldehydes eine verdünnte Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin, so fällt nach einigem Stehen das Hydrazon in gelben Flocken aus, welche abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 120°.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$	Gefunden
N	19.00	19.34 pCt.

m-Cyanbenzaldoxim, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{NOH}$. Wird die Lösung des Aldehydes mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung versetzt, so scheidet sich nach 24 stündigem Stehen das Aldoxim als weisses Pulver ab, das, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 99—101° schmilzt.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N	19.18	19.50 pCt.

Burch Behandlung mit Essigsäureanhydrid geht das Aldoxim in das bei 157° schmelzende *m*-Phtalonitril ($\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$) über.

V. *p*-Cyanbenzylchlorid und Kupfernitrat.

Nach der oben gegebenen Vorschrift wurde aus dem *p*-Cyanbenzylchlorid in analoger Weise der *p*-Cyanbenzaldehyd gewonnen. Er krystallisirt aus heissem Wasser in weissen langen Nadeln, welche bei 96—98° schmelzen, von Alkohol, Aether, Chloroform leicht aufgenommen werden, mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}$	Gefunden
C	73.28	73.08 pCt.
H	3.82	4.28 »
N	10.68	10.84 »

p-Cyanbenzylphenylhydrazon schmilzt bei 135—137°, das *p*-Cyanbenzaldoxim bei 145°.

Schneller und in besserer Ausbeute lassen sich die beiden Aldehyde aus den entsprechenden Dichloriden durch Kochen mit Silbernitrat gewinnen, während in diesem Falle aus den Monochloriden grössere Mengen eines ölförmigen Körpers entstehen, dessen Zusammensetzung vorläufig nicht festgestellt werden konnte.

VI. *m*- und *p*-Aldehydobenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$.

o-Aldehydobenzoësäure ist von Racine¹⁾ durch Erhitzen von Bromphthalid mit Wasser erhalten worden. Die isomere *m*- und die *p*-Verbindung waren bislang unbekannt; ich habe sie aus den Cyanbenzaldehyden durch Verseifung der Cyangruppe wie folgt bereitet.

Die Cyanbenzaldehyde wurden mit der 25fachen Menge concentrirter Salzsäure unter Rückflusskühlung erhitzt; nach einiger Zeit war der Aldehyd in Lösung gegangen, während die klare Flüssigkeit sich gelblich färbte. Beim weiteren Erhitzen bildeten sich zunächst weisse Flocken, dann schied sich allmählich ein weisses, körniges Pulver ab. Sobald der Niederschlag nicht mehr zunahm, liess man das Reaktionsgemisch langsam erkalten, wobei weisse Nadelchen auskrystallisirten, die bald die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllten. Man filtrirte dieselben ab, löste sie in verdünntem Ammoniak, entfernte den etwa ungelöst gebliebenen, unangegriffenen Aldehyd durch Filtration und fällte die Säure durch wenig überschüssige Salzsäure.

Die so erhaltene *p*-Aldehydobenzoësäure beginnt bei 285° zu schmelzen, ist in Wasser löslich, leichter in Alkohol und Aether, aus denen sie beim Abdunsten in mikroskopischen Nadelchen krystallisirt. Die Lösung eines Silbersalzes wird durch die Säure nach einiger Zeit schon in der Kälte reducirt. Die *m*-Aldehydobenzoësäure schmilzt bei 164—166°.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$	Gefunden für die			
		<i>p</i> -Säure			<i>m</i> -Säure
C	64.0	63.43	63.18	63.25	63.25 63.53 pCt.
H	4.0	4.04	4.73	4.04	4.28 4.22 »

Das Deficit im Kohlenstoff ist offenbar durch geringe Verunreinigungen hervorgerufen; trotz wiederholter Lösung in verdünntem Ammoniak und Wiederabscheidung durch Salzsäure konnte eine weitere Reinigung nicht erzielt werden.

Löst man die Säuren in wenig verdünntem Ammoniak und verjagt das überschüssige Ammoniak, so fällt auf Zusatz von Kupfersulfat das Kupfersalz als hellblauer (bei der *p*-Säure) oder grünblauer (*m*-Säure) Niederschlag aus und beim Erkalten scheidet sich der gelöste Theil des Salzes in prächtigen Nadeln ab.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238 78.

	Berechnet	Gefunden für das Salz der	
	für $(C_8H_5O_3)_2Cu$	<i>p</i> -Säure	<i>m</i> -Säure
Cu	17.57	17.61	17.83 pCt.

Löst man 1 Molekül der Aldehydobenzoësäure in verdünntem Alkali und fügt 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, so fallen nach circa 15stündigem Stehen geringe Mengen eines weissen Körpers aus, welche sich auf Zusatz von wenig Wasser sofort lösen und wohl das Alkalisalz der Benzaldoximcarbonsäure darstellen. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Benzaldoximcarbonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$ krystallinisch aus. Die *p*-Verbindung schmilzt bei 208 bis 210°; ihre Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_7NO_3$	Gefunden
N	8.47	8.32 pCt.

Die *m*-Verbindung schmilzt bei 165° unter Zersetzung. Werden moleculare Mengen der Aldehydobenzoësäuren und Phenylhydrazin in Essigsäure gelöst, so scheidet sich beim Stehen das entsprechende *p*-resp. *m*-Hydrazon aus; letzteres schmilzt bei 112—115°, ersteres bei 212—214°.

385. F. Mylius und F. Foerster: Ueber die Verbindungen des Kohlenoxydplatins.

Vorgetragen von F. Mylius in der Sitzung vom 13. Juli.

[Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

Bei Gelegenheit von Versuchen über die Herstellung reinen Platins sind wir mit den merkwürdigen flüchtigen Verbindungen des Platinchlorürs mit Kohlenoxyd bekannt geworden, welche Schützenberger¹⁾ im Jahre 1868 entdeckt und eingehend beschrieben hat. Bei dem Studium derselben sind wir zu Beobachtungen gelangt, welche die Kenntniss dieser Substanzen wesentlich vervollständigen und vielleicht auch einiges allgemeinere Interesse bieten.

Schützenberger hat festgestellt, dass bei dem Ueberleiten von Chlor und Kohlenoxyd über Platinschwamm bei einer Temperatur von etwa 250° ein krystallinisches schmelzbares Sublimat entsteht, in welchem die drei flüchtigen Verbindungen $PtCl_2, CO - PtCl_2, 2CO$ — und $2PtCl_2, 3CO$ enthalten sind. Die Trennung dieser Substanzen gelang durch Behandlung des Robproductes mit Chlorkohlen-

¹⁾ Schützenberger, Ann. de chim. et de phys. [4] 15, 100 und 21, 350.