

wärmt auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde lang. Das Reactions-product wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der Lösung erhält man weisse Nadeln, welche bei 165° schmelzen. Die Diacetylverbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, conc. Salzsäure, Benzol und Chloroform und giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirtes Doppelsalz.

Ber. für $C_{13}H_{13}N_2O_2$	Gefunden
C 61.41	61.18 pCt.
H 7.08	7.41 »

#### 453. Hugo Cassirer: Zur Kenntniss des *o*-Cyan- und *o*-Nitrobenzylchlorids.

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

(Eingegangen am 8. October.)

##### I. Ueber *o*-Cyanbenzylchlorid<sup>1)</sup>

und seine Derivate liegt bereits eine Reihe von Untersuchungen vor. Ich habe einige weitere Versuche mit jenem Chloride angestellt.

##### 1. *o*-Cyanbenzylchlorid und Natriumphenolat, resp. -alkoholat.

Gabriel hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von Salpetrigsäure auf *o*-Cyanbenzylamin statt des erwarteten *o*-Cyanbenzylalkohols das isomere Phtalimidin entsteht.

Aus dem *o*-Cyanbenzylalkohol sollte man nun durch Wasserstoffzufuhr einen Amidoalkohol,  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ CH_2 \cdot OH \end{matrix}$  und aus diesem durch Wasserabspaltung eine Verbindung  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > NH$  erhalten.

Ich versuchte daher, mit Umgehung des anscheinend nicht existenzfähigen *o*-Cyanbenzylalkohols, zunächst Aether desselben  $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OR$  direct zu bereiten, um diese alsdann zu  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OR$  zu reduciren. Das gewünschte Ziel wurde nicht erreicht, weil die Reduction fast völlig resultatlos verlief. Die dargestellten Aether sind im Folgenden beschrieben.

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XX, 2231, XX, 2499; Gabriel und Otto, diese Berichte XX, 2222; Gabriel und Hausmann, diese Berichte XXII, 2017, XXII, 2019; Eichelbaum, XXII, 2973; Gabriel und Day, diese Berichte XXIII, 2479; Droy, ebend. XXIV, 2563.

Eine Lösung von 1.15 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 4.7 g Phenol versetzt, alsdann mit einer Lösung von 7.65 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 25 ccm Alkohol vermischt, darnach auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe der Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Wasser nicht mehr alkalisch reagirte, nun mit Wasser versetzt und der Alkohol vertrieben. Es schied sich ein Körper aus, der aus Ligroin in weissen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt  $63 - 65^{\circ}$  anschoss. Die Verbindung ist

$\omega$ -Phenoxy-*o*-tolunitril,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}$	Gefunden	
C	80.38	80.22	— pCt.
H	5.26	5.39	— »
N	6.70	—	7.00 »

Versucht man die Cyangruppe des neuen Nitrils mittels Natrium und Alkohol in den Complex  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  umzuwandeln, so wird sie abgespalten.

Schon bei dem Versuche, das Benzonitril zu reduciren, war man auf ähnliche Schwierigkeiten gestossen: A. W. von Hofmann hat daher zunächst das Thiamid aus dem Nitril dargestellt und alsdann dieses durch Reduction mit Zink und Salzsäure in Benzylamin verwandelt. Denselben Weg schlug ich nunmehr ebenfalls ein. Zu dem Ende wurden 5 g  $\omega$ -Phenoxytolunitril in 10 ccm alkoholischem Ammoniak gelöst; die Lösung sättigte man mit Schwefelwasserstoff und erhitzte sie danu im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden auf  $100^{\circ}$ . Das Reactionsproduct wurde in kaltes Wasser eingegossen, und die ausgeschiedene Verbindung aus verdünntem Alkohol in feinen hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt  $84^{\circ}$  erhalten.

Sie ist das erwartete

$\omega$ -Phenoxy-*o*-toluylthiamid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOS}$	Gefunden	
C	69.13	68.96	— pCt.
H	5.35	5.61	— »
N	5.76	—	5.99 »

Versuche, das Thiamid in der von Hofmann beschriebenen Weise zu reduciren, führten zur völligen Zersetzung der Substanz, so dass auch auf diesem Wege die gesuchte Base nicht erhalten werden konnte.

Es wurden nun entsprechende Versuche mit dem Aethyl-Aether des *o*-Cyanbenzylalkohols wiederholt, welchen man, wie folgt, bereitete.

1.15 g Natrium wurden in ca. 40 ccm abs. Alkohol gelöst; hierzu setzte man eine Lösung von 7.65 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 20 ccm Alkohol und erhitze die Flüssigkeit so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe nach Zusatz von Wasser nicht mehr alkalisch reagirte. Nach Verdünnung des Reactionsproductes mit Wasser und Vertreibung des Alkohols wurde das Ganze mit Aether extrahirt. Es blieb ein Oel zurück, das nach mehrfacher Destillation bei 242° siedete und bestand aus

$\omega$ -Aethoxy-*o*-tolunitril,  $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ .

	Ber. für $C_{10}O H_{11} N$	Gefunden	
C	74.53	74.33	— pCt.
H	6.83	6.95	— „
N	8.70	—	9.23 „

Ein Versuch, dies Nitril zum Amin zu reduciren, blieb resultatlos. Es wurde nun auch hier, aber ebenfalls erfolglos, die Reduction des Thiamids versucht.

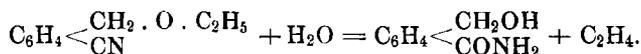
Letzteres, das

$\omega$ -Aethoxy-*o*-tolylthiamid,  $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$

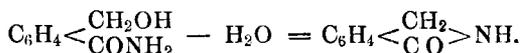
wird ebenso wie das vorher beschriebene Thiamid bereitet, krystallisirt aus heissem Wasser und schmilzt bei 84°.

	Ber. für $C_{10}H_{13}OSN$	Gefunden	
C	61.54	61.32	— pCt.
H	6.66	6.80	— „
N	7.18	—	7.66 „

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf  $\omega$ -Aethoxytolunitril. Aethoxytolunitril wurde unter Abkühlung in concentrirte Schwefelsäure eingetragen; es entwich ein Gas, das sich seinem Geruch nach und durch seine Brennbarkeit als Aethylen erwies; offenbar war folgende Reaction eingetreten:



Das Reactionsproduct wurde nun in Wasser gegossen, alkalisirt und darauf mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des letzteren blieb ein Oel zurück, das sich durch seine Eigenschaften als Pseudophtalimidin <sup>1)</sup> zu erkennen gab. Die Reaction geht also weiter, als die obige Formel annimmt, und zwar findet folgende weitere Umsetzung statt.



<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XX, 2234.

Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf *o*-Phenoxytolu-  
nitril konnten keine charakterisirten Verbindungen isolirt werden.

### 2. *o*-Cyanbenzylchlorid und Salzsäure.

An dieser Stelle sei eine Reaction erwähnt, die, gleichfalls auf die  
der Einwirkung einer concentrirten Säure auf die Nitrilgruppe des *o*-Cyan-  
benzylchlorids beruhend, dadurch ein gewisses Interesse erhält, dass  
sie zu einer bequemen Darstellung von Phtalid führt.

Es wurden 10 g *o*-Cyanbenzylchlorid mit 30 ccm 75 proc. Essigsäure  
in ein Einschlussrohr gebracht; die Lösung sättigte man darauf unter  
starker Abkühlung mit Salzsäuregas und erhitzte das Ganze 8 Stunden  
lang im Einschlussrohr auf 100°. Nach dem Oeffnen des Rohres  
wurde das Reactionsproduct in einer Schale zur Trockne eingedampft,  
es blieb eine weisse Krystallmasse zurück, die aus Ammoniumchlorid  
und Phtalid (7 g) bestand.

Unzweifelhaft bildet sich bei dieser Reaction in erster Linie  
Pseudophtalimidin, denn dieses wird nachweislich beim Kochen seiner  
salzsauren Lösung in Ammoniak und Phtalid gespalten.

### 3. *o*-Cyanbenzylchlorid und Benzol.

Von den Abkömmlingen des Diphenylmethans sind Nitro-, Oxy-  
und Amidoderivate seit längerer Zeit bekannt. Das *o*-Nitrodiphenyl-  
methan hat man nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus  
*o*-Nitrobenzylchlorid und Benzol erhalten. Es lag nahe, eine ent-  
sprechende Condensation von *o*-Cyanbenzylchlorid und Benzol zu ver-  
suchen. Zu diesem Zwecke löste ich 10 g Chlorid in 50 ccm Benzol  
in einem mit Rückflusskühler verbundenen Liter-Kolben. Zu dieser  
Lösung wurden auf einmal 10 g Aluminiumchlorid gesetzt. Nachdem  
durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaction in  
Gang gebracht war, wurde das Ganze 12 Stunden im Sieden erhalten.

Das Product wurde durch Wasserdampf vom Benzol befreit, und  
dem Rückstand durch Aether ein Oel entzogen, welches nach wieder-  
holter Fractionirung einen bei 313—314° siedenden Antheil ergab.  
Letzterer ist farblos, langsam mit Wasserdampf flüchtig und erstarrt  
zu einer strahligen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 19° liegt.  
Die Ausbeuten schwankten zwischen 90—100 pCt. des angewandten  
Chlorids. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig  
löslich, unlöslich in Ligroin.

Im Sauerstoff verbrannt, erwies sie sich als das erwartete

*o*-Cyandiphenylmethan,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$		Gefunden	
C	87.05	—	86.43	87.59 pCt.
H	5.70	—	5.86	5.96 „
N	7.25	7.57	—	— „

a) Verhalten des *o*-Cyandiphenylmethans gegen conc. Säuren.

α) Wässerige Salzsäure. Werden 5 g Nitril mit 25 ccm conc. Salzsäure (spec. Gew. 1.19) 4 Stunden auf 170—180° erhitzt, so entsteht neben Salmiak *o*-Benzylbenzoësäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , (3.5 g) vom Schmelzpunkt 117°, welche nach Rotering und Zincke bei 114° schmilzt.

β) Salzsäure in Essigsäure. Mischt man 5 g Nitril mit 30 ccm ca. 75 pCt. Eisessig, sättigt diese Lösung bei 0° mit Salzsäuregas und digerirt sie im Rohr 12 Stunden lang bei 100°, so fallen beim Eingiessen der Lösung in Wasser weisse Flocken (5 g) von *o*-Benzylbenzamid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus; der Körper ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in weissen Blättern oder Nadeln, die bei 163° schmelzen.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$	Gefunden		
C	79.62	78.22	79.71	— pCt.
H	6.16	6.34	6.35	— »
N	6.64	—	—	6.77 »

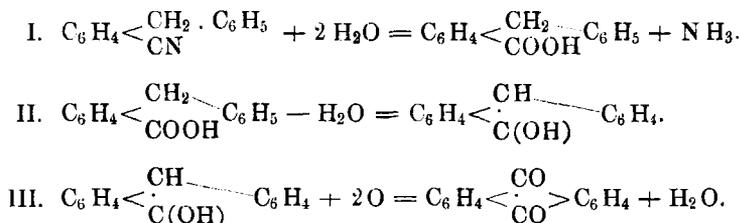
γ) Salpetersäure. In ca. 5 ccm gut gekühlte, rauchende Salpetersäure liess ich langsam unter fortwährendem Umrühren 2 g Nitril eintropfen; alsdann blieb das Ganze so lange stehen, bis das aus einer Probe auf Zusatz von Wasser ausfallende Nitroproduct leicht erstarrte. Die Vollendung der Reaction nahm etwa eine Stunde in Anspruch und konnte durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wesentlich beschleunigt werden. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt die Verbindung nach vorübergehendem Sintern bei 110°. Sie löst sich in Alkohol, Eisessig, Benzol. Die Analysen stimmen auf ein Mononitro-*o*-cyandiphenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{CN}(\text{NO}_2)$ :

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
C	70.59	70.24	— pCt.
H	4.20	4.24	— »
N	11.76	—	12.34 »

δ) Schwefelsäure. 10 g Nitril wurden mit 40 ccm conc. Schwefelsäure vorsichtig so lange (etwa 12—15 Minuten) auf dem Wasserbade erhitzt, bis aus einer Probe des Reactionsproductes auf Zusatz von Wasser sich ein fester Körper ohne ölige Beimengungen abschied; nun goss man die ganze Menge vorsichtig in das 5—6fache Volumen Wasser, wobei stets der Geruch von schwefliger Säure auf-

1) Diese Berichte IX, 312.

trat. Die entstehende Emulsion wurde durch Reiben zum Erstarren gebracht; beim Abfiltriren blieb auf dem Filter eine nicht ganz rein hellgelb gefärbte Verbindung zurück, die zur völligen Entfernung der Schwefelsäure anhaltend mit Wasser ausgewaschen wurde. In diesem Zustande konnte sie bei 100° getrocknet werden, doch empfahl es sich, vorher die grössere Menge anhaftenden Wassers durch Trocknen an der Luft resp. auf Thon oder Fliesspapier zu entfernen. Die Ausbeute betrug 7—8 g. Alle Versuche, das gelbe Product durch Umkrystallisiren völlig zu reinigen, scheiterten. Am vortheilhaftesten erwies es sich, dieselbe aus stark verdünntem Alkohol oder Eisessig, aus denen sie in hellbraun gefärbten, kleinen Krystallen ausfiel, umzu-krystallisiren. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz liess erkennen, dass ein Gemenge vorlag, was auch die weitere Untersuchung bestätigte. Ein Theil des Gemenges nämlich schmolz unter Bräunung bei 160—170°, während der Rest erst zwischen 270—280° sich verflüssigte. Das Product enthielt keinen Stickstoff. Die beiden vorliegenden Verbindungen charakterisiren sich durch ihren Schmelzpunkt und die bei der weiteren Untersuchung erhaltenen Reactionen als Anthranol (schmilzt bei ca. 165°) und Anthrachinon (schmilzt bei 277°). Die Umsetzung, die hier stattgehabt hat, findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung



Die Anwesenheit von Anthranol und Anthrachinon wurde zunächst durch Farbenreactionen erwiesen<sup>1)</sup>. Ferner liess sich auch das Gemenge in essigsaurer Lösung mit Chromsäure völlig zu Anthrachinon oxydiren, und durch Destillation über Zinkstaub in Anthracen verwandeln. Hiernach ist es unzweifelhaft, dass ein Gemenge von Anthranol und Anthrachinon vorlag, um so mehr, als sich die durch die Analysen gefundenen Zahlen mit einer Ausnahme zwischen den für Anthranol und Anthrachinon berechneten bewegten.

	Ber. für Anthranol	Ber. für Anthrachinon	Gefunden		
C	86.59	80.77	78.85	81.73	83.25
H	5.15	3.85	5.07	4.30	4.71

<sup>1)</sup> Liebermann und Topf, diese Berichte XX, 1202.

b) Nascirender Wasserstoff und *o*-Cyandiphenylmethan.

Obwohl die Befürchtung nahe lag, dass auch dieses Nitril, ebenso wie die vorher erwähnten Derivate des *o*-Tolunitrils unter dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffs die Cyangruppe verlieren könnte, wurde die Reduction dennoch versucht; in der That gelang es in diesem Falle, das Chlorhydrat des



in kleiner Menge zu erhalten.. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Nitril in 200 ccm absolutem Alkohol am Rückflusskühler nach und nach mit 20 g Natrium versetzt. Nach Beendigung der Reaction verdünnte man das Ganze mit der gleichen Menge Wasser und destillierte den Alkohol ab. Der Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt, das nach dem Verdampfen des Aethers verbliebene Product mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung filtrirt. Nachdem schliesslich noch die öligen Beimengungen mit Aether extrahirt waren, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt; hierbei schied sich ein in Wasser schwer lösliches Chlorhydrat in Nadeln aus; es ist in Wasser und Aethylalkohol leicht, in Amylalkohol fast nur in der Hitze löslich; aus letzterem krystallisirt es in feinen, seideglänzenden Nadeln, die sich bei 220° unter Bräunung zersetzen. Die Ausbeuten betragen im günstigsten Falle 15 pCt. des Nitrils.

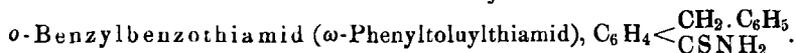
Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> NCl		Gefunden	
N	5.99	6.06	— pCt.
Cl	15.20	—	14.99 »

Das Platinsalz ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in Nadeln, aus letzterem in feinen Blättchen, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>		Gefunden	
Pt	24.16	24.29	pCt.

c) Alkoholisches Schwefelammonium und *o*-Cyandiphenylmethan.

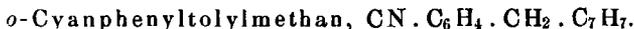
3 g Nitril wurden in 15 ccm alkoholischem Ammoniak gelöst, die Lösung darauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt und 1 Stunde im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser gefällt; die Fällung liess sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und schmolz alsdann bei 153°. Die Analysen stimmten auf das



Ber. für $C_{14}H_{13}NS$		Gefunden	
C	74.01	73.48	— pCt.
H	5.73	5.83	— »
N	6.17	—	6.63 »

#### 4. *o*-Cyanbenzylchlorid und Toluol.

10 g *o*-Cyanbenzylchlorid wurden in 40—50 g Toluol in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben eingetragen und darauf 15—20 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber gegangen war, erhitze man das Ganze 10 Stunden auf dem Wasserbade und dann  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  Stunden auf freiem Feuer; sodann wurden noch einige Gramm Chloraluminium hinzugesetzt und das Ganze noch einmal ca. 1 Stunde auf freier Flamme erhitzt. Alsdann fügte man Wasser hinzu, wodurch ein reichlicher Niederschlag ausfiel. Die von letzterem durch Filtriren resp. Absaugen getrennten flüssigen Antheile des Productes wurden mit Aether ausgezogen. Das ätherische Extract liess nach dem Verjagen des Aethers und Toluols ein tief rothbraun gefärbtes Oel zurück, aus welchem schliesslich ein fast farbloses Oel (ca. 5 g) vom Siedepunkt  $324$ — $326^{\circ}$  bei 750 mm, resp.  $296^{\circ}$  bei 89 mm Druck isolirt wurden. Die Analysen stimmten auf das erwartete



Die Verbindung ist schwer verbrennlich.

Ber. für $C_{15}H_{13}N$		Gefunden	
C	86.96	85.84	86.57 87.31 — pCt.
H	6.28	6.28	6.29 6.64 — »
N	6.76	—	— 6.62 »

Die Versuche, aus dem *o*-Cyanphenyltolylmethan durch Einwirkung von Schwefelsäure oder von Salzsäure zu charakterisirten Derivaten zu gelangen, schlugen fehl. Dagegen wurde eine charakterisirte Verbindung gewonnen, als man 3 g Nitril in 15 ccm 75 procentiger Essigsäure bei  $0^{\circ}$  mit Salzsäuregas sättigte und dann 12 Stunden lang auf  $100^{\circ}$  erhitze; nach Zusatz von Wasser schied sich in weissen Flocken das

Amid der Phenyltolylmethan-*o*-carbonsäure,



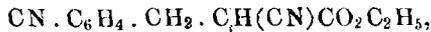
ab; es ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus Benzol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt  $123^{\circ}$ .

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$		Gefunden	
C	80.00	80.48	80.22 pCt.
H	6.66	7.08	6.66 »

5. *o*-Cyanbenzylchlorid und Natriumcyanessigester.

Gabriel und Hausmann<sup>1)</sup> haben durch Einwirkung von Cyanbenzylchlorid auf Natriumacetessigester sowie auf Natriummalonester den *o*-Cyanbenzyllessigester und aus diesem durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure Hydrindon  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > CH_2$  dargestellt. Als Nebenproducte sind bei der Bereitung des Cyanbenzyllessigesters ausserdem Dicyanbenzylacetessigester bezw. Dicyanbenzylmalonester beobachtet worden.

Wenn es nun gelang, in Cyanessigester die Cyanbenzylgruppe nur einmal einzuführen, d. h. den *o*-Cyanbenzylcyanessigsäureäther,



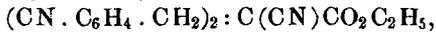
zu erhalten, so konnte eventuell aus ihm eine Cyanverbindung des Hydrindons  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > CH \cdot CN$  entstehen.

Die Versuche ergaben aber, dass auch in den Cyanessigester der Complex  $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$  — nicht einmal, sondern zweimal eintritt.

Einen analogen Verlauf hatten Versuche, welche mit Benzylchlorid statt Cyanbenzylchlorid angestellt wurden (s. u.).

11.3 g cyanessigsäures Aethyl wurden zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in 40 ccm absolutem Alkohol gegeben und darauf 15.1 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 20 ccm Alkohol gelöst hinzugefügt; es trat unter lebhafter Erwärmung Abscheidung von Natriumchlorid ein. Zur Vollendung der Reaction erhielt ich dann das Gemenge solange im Sieden, bis eine Probe nach Zusatz von Wasser nicht mehr alkalisch reagirte. Beim Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser schied sich ein mehr oder weniger rothgefärbtes Oel (13.5 g) aus, das nach kurzem Stehen vollständig erstarrte; die Verbindung krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen rhombischen Krystallen und schmolz nach vorübergehendem Sintern bei 122—123°. Aus den Analysen geht hervor, dass sich

di-*o*-cyanbenzylcyanessigsäures Aethyl,



gebildet hat.

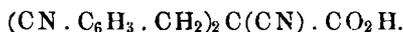
	Ber. für $C_{21}H_{17}N_3O_2$			Gefunden			
C	73.47	71.80	72.33	73.24	—	—	pCt.
H	4.96	5.07	5.10	5.43	—	—	»
N	12.24	—	—	—	13.00	12.40	»

Zur Verseifung werden 10 g Ester mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis (Normallösung) auf dem Wasserbade einige Mi-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2067.

nuten lang erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols bleibt ein Rückstand, den man mit Wasser aufnimmt, filtrirt und durch Schütteln mit Aether von Verunreinigungen befreit. Beim Uebersättigen der wässrigen Lösung mit Salzsäure fällt ein körnig-krySTALLINISCHER Niederschlag (11.5 g) aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 160° unter Schäumen schmilzt und sich in Alkohol, Essigsäure, Amylalkohol, Benzol, Chloroform und Toluol löst; er besteht aus

Di-*o*-cyanbenzylcyanessigsäure,



	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$		Gefunden		
C	72.38	72.06	72.15	—	pCt.
H	4.13	4.36	4.22	—	»
N	13.33	—	—	13.27	»

Wird die Säure im Paraffinbade so lange auf 160° erhitzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet, so bleibt eine dunkelbraune zähe Masse zurück, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in büschelförmig zusammengewachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° erhält. Der Körper löst sich in Amylalkohol Benzol und Eisessig, nicht in Ligroin und Aether und ist der Analyse zufolge

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

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3$	Gefunden
C	79.71	79.84 pCt.
H	4.79	4.96 »

Nach Maassgabe der eben beschriebenen Versuche liess ich nun Benzylchlorid auf Natriumcyanessigester einwirken und gewann den Dibenzylcyanessigester, die Dibenzylcyanessigsäure und schliesslich das schon früher von Schneidewind<sup>1)</sup> beschriebene Dibenzylacetonitril. Man löste 2.3 g Natrium in 40 ccm absolutem Alkohol, setzte zu dieser Lösung 11.3 g Cyanessigester und fügte zu dem entstandenen Brei 12.5 g Benzylchlorid, worauf eine starke Erwärmung eintrat. Das Gemenge wurde nun bis zum Verschwinden der Alkalität auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol abdestillirt und darauf Wasser zugesetzt; es fiel ein weisser Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisirt werden konnte und offenbar dibenzylcyanessigsäures Aethyl darstellt. Das Product wurde nun (ähnlich wie oben angegeben) verseift und die erhaltene Säure aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet körnige Krystalle, schmilzt bei 188—189° unter Schäumen und besteht aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1328.

Dibenzylcyanessigsäure,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 : C(CN)CO_2H$ :

Ber. für $C_{17}H_{15}O_2N$		Gefunden	
C	76.98	76.29	— pCt.
H	5.66	5.77	— »
N	5.28	—	5.50 »

Beim Schmelzen zerfällt die Säure in Kohlensäure und Dibenzylacetonitril,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot CN$  vom Schmelzpunkte  $90^\circ$ .

II. *o*-Nitrobenzylchlorid.

*o*-Nitrobenzylchlorid und Rhodankalium. 25 g Chlorid wurden mit 15 g Rhodankalium in 75 ccm absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung darauf etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fiel ein weisser, halogenfreier Niederschlag aus, welcher aus verdünntem Alkohol in rhombischen Krystallen, vom Schmelzpunkt  $75^\circ$ , anschoss. Die Verbindung reizt heftig die Schleimhäute. Sie erwies sich als

*o*-Nitrobenzylrhodanid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SCN$ .

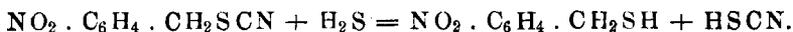
Ber. für $C_8N_2H_6O_2S$		Gefunden	
C	49.48	49.56	— — pCt.
H	3.09	3.23	— — »
N	14.43	—	— 14.85 »
S	16.49	—	16.63 — »

Bei dem Versuche, das Rhodanid mit Zinkstaub und Salzsäure zu reduciren, trat sogleich Schwefelwasserstoffentwicklung ein, ferner liess sich sofort nach Einleitung der Reaction die Anwesenheit von Rhodanwasserstoffsäure nachweisen.

Auch ein zweiter Versuch, das Chlorid durch Digestion mit Schwefelammonium bei  $100^\circ$  zu reduciren, verlief resultatlos.

Ein dritter Versuch, das Rhodanid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalisch-alkoholische Lösung der Verbindung zu reduciren, ergab ein unerwartetes Resultat. Schon während man das Gas einleitet, scheiden sich, besonders nach Zusatz nur weniger Tropfen Wasser, kleine gelbe Kryställchen ab; nach etwa 2stündigem Einleiten wird die Reaction unterbrochen, der Alkohol zum Theil vertrieben und die sich abscheidenden Krystalle abfiltrirt. In der Mutterlauge ist Rhodanammonium nachzuweisen. Die gelbe Verbindung ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus heissem Alkohol und schmilzt bei  $112$ — $113^\circ$ ; in Säuren ist sie völlig unlöslich.

Die Reaction konnte nun, da Rhodanwasserstoff aufgetreten war, sich in folgender Weise vollzogen haben:



Da sich der Körper aber weder in Alkalien löste, noch seine Lösung mit Metallsalzen Niederschläge lieferte, so lag kein Mercaptan vor. Nun oxydiren sich aber Mercaptane besonders bei Gegenwart von Ammoniak leicht zu Disulfiden; die vorliegende Verbindung konnte also

*o*-Nitrobenzylidisulfid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  sein. Die Analysen weisen auch mit ziemlicher Bestimmtheit auf diese Substanz hin, wenn sie auch keinen entscheidenden Ausschlag geben können, weil die Zahlen für Mercaptan und Disulfid zu nahe zusammenliegen.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{S})_2$	Gefunden			
C	49.70	50.00	49.83	—	—	— pCt.
H	4.14	3.57	3.76	—	—	»
N	8.28	8.33	—	8.69	8.24	— »
S	18.94	19.05	—	—	—	19.17 »

Nun ist bereits von Jahoda<sup>1)</sup> bei der Darstellung von Nitrobenzylmonosulfid als Nebenproduct eine Verbindung gefunden worden, die er als *o*-Nitrobenzylidisulfid bezeichnet hat. Dieselbe unterscheidet sich von der vorliegend beschriebenen bei 112—113° schmelzenden Substanz durch den niedriger liegenden Schmelzpunkt (47°) und durch ihre Fähigkeit, mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung einen Niederschlag zu geben. Wäre Jahoda's Annahme richtig, so müsste die von mir gefundene Verbindung das Mercaptan sein: gegen diese Annahme spricht aber einerseits die für Wasserstoff gefundene Zahl, welche niedriger ist, als die berechnete, andererseits das Verhalten der Substanz: sie ist nicht alkalilöslich und giebt keine Fällung mit Metallsalzen. Man muss annehmen, dass Jahoda das Mercaptan in den Händen gehabt hat.

Im Anschluss an die vorangehenden Versuche, das Orthonitrobenzylrhodanid mit Zink und Salzsäure resp. mit Schwefelwasserstoff zu reduciren, versuchte ich schliesslich noch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure.

10 g *o*-Nitrobenzylrhodanid wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben in absolutem Alkohol gelöst und darauf mit ca. 35 g Zinnchlorür und conc. Salzsäure (specif. Gew. 1.19) auf dem Wasserbade 2 Stunden erhitzt. Dabei entwickelte sich Schwefelwasserstoff, und im Gemische war Rhodanwasserstoff nachzuweisen. Hierauf wurde der Alkohol und die Salzsäure verdunstet und das Ganze mit sehr viel Wasser verdünnt; aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit fällte ich das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Aus dem ein-

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chem. 10, 873.

