

einem Fractionskölbchen über freier Flamme erhitzt, wobei unter ziemlich heftiger Reaction neben schwefliger Säure und Wasser ein rasch krystallinisch erstarrendes Oel destillirt, während Silber neben theerigen Substanzen zurückblieb. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung unangegriffener Hydrobase mit wenig verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, dann mit Kali getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben 2 g eines rasch krystallinisch erstarrenden Oels. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn zeigte dasselbe den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des Methylketols.

Analyse: Ber. für C_9H_9N .

Procente: C 82.44, H 6.87.

Gef. » » 82.30, » 7.18.

Die Menge des unverändert überdestillirten Hydromethylketols betrug etwa 1 g.

Die Oxydation von Dihydroskatol wurde ganz wie die des Hydromethylketols vorgenommen und lieferte ca. 50 pCt. der Menge des letzteren an Skatol, welches bei 259^0 (uncorr.) siedete.

Analyse: Ber. für C_9H_9N .

Procente: C 82.44, H 6.87, N 10.67.

Gef. » » 82.09, » 7.17, » 10.85.

151. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss des *o*-Cyanbenzylcyanids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

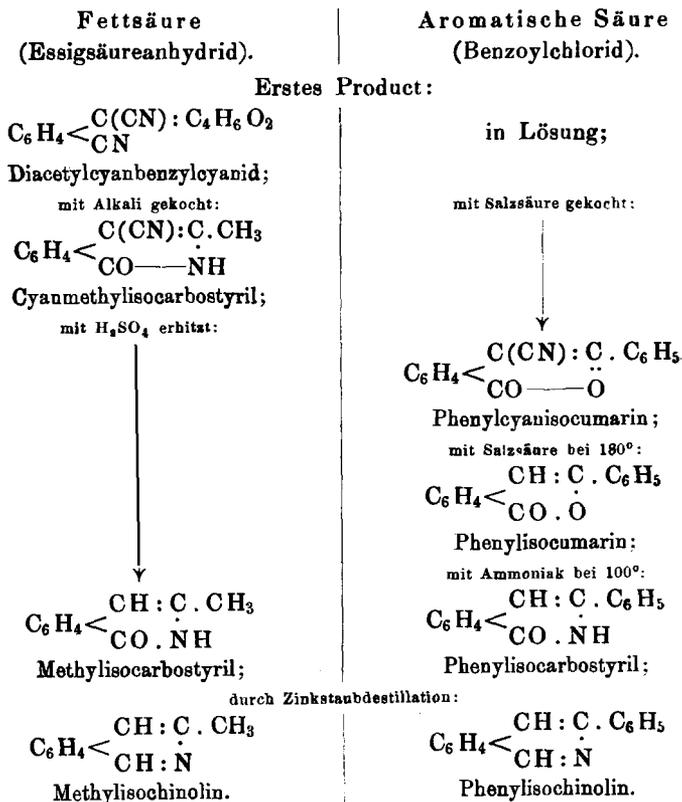
(Vorgetragen in der Sitzung vom 5. April.)

I. Verhalten des *o*-Cyanbenzylcyanids gegen Säurechloride und Säureanhydride.

Vor zwei Jahren haben S. Gabriel und A. Neumann¹⁾ eine Synthese von Homologen des Isochinolins, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH:C.R \\ CH:N \end{matrix}$, beschrieben, welche sich derart vollzog, dass man auf das *o*-Cyanbenzylcyanid gewisse Derivate organischer Säuren $RCOOH$ einwirken liess und das Reactionsproduct in geeigneter Weise weiter behandelte. Der Complex $:C.R$ des Isochinolinhomologen entstammte dem angewandten Säurederivate. Je nachdem das Radical R der Fettreihe oder der aromatischen Reihe angehörte, d. h. aus einer fetten oder einer aromatischen Säure herrührte, waren verschiedene Wege einzu-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3563.

schlagen: die Fettsäure wurde in Form ihres Anhydrids und Natrium-
salzes, die aromatische dagegen als Chlorid unter Zusatz von Natron-
lauge in Anwendung gebracht. Die einzelnen Phasen der Reactionen
sind, soweit sie durch die citirte Arbeit klargelegt werden konnten,
in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt:



Inzwischen haben die Herren F. Damerow und Charles Harper im hiesigen Laboratorium ähnliche Versuche mit Propion-
säureanhydrid resp. mit den Chloriden der *m*-Nitrobenzoesäure und
o-Toluylsäure durchgeführt und werden ihre Ergebnisse demnächst an
dieser Stelle mittheilen.

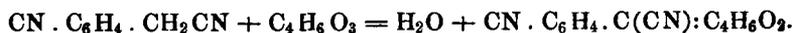
Wie man aus obiger Zusammenstellung ersieht, ist das bei den
Versuchen mit Benzoylchlorid erhaltene Phenylisocumarin nicht das
primäre Product der Reaction, da jenes nur noch eines der beiden
Stickstoffatome des angewandten Dinitrils enthält; überdies ist das
Phenylisocumarin alkali-unlöslich, während das primäre Product alkali-
löslich sein muss, da es in der alkalisch reagirenden Reactionsflüssig-
keit gelöst bleibt.

Wir haben das Studium der Reaction wieder aufgenommen, um das Zwischenproduct zu fassen.

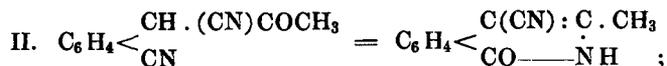
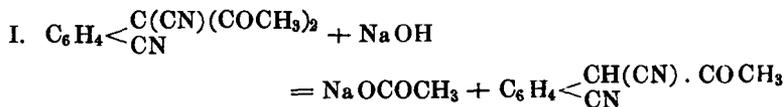
Ehe wir in die Besprechung der betreffenden Versuche eintreten, wollen wir einige Beobachtungen an dem oben erwähnten sogen. Diacetylcyanbenzylcyanid anführen, welche uns veranlassen, demselben eine andere Constitutionsformel zu ertheilen.

1. *o*-Cyanbenzylcyanid und Essigsäureanhydrid

reagiren, wenn man sie mit Natriumacetat erhitzt, unter Austritt von Wasser nach folgender Gleichung auf einander:

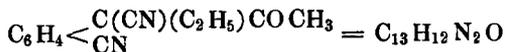


Es lag nahe, das Reactionsproduct als Diacetylverbindung $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN})(\text{COCH}_3)_2$ zu formuliren. Ihr Uebergang in Cyanmethylisocarbostyryl liess sich im Sinne folgender Gleichung deuten:



es wurde also angenommen, dass zunächst ein Wasserstoffatom für eine Acetylgruppe eintritt und sich alsdann sammt dem Sauerstoff nach Maassgabe der Gleichung II verschiebt.

Man durfte hoffen, zu einem stabileren Zwischenproduct zu gelangen, wenn für das erste Acetyl statt Wasserstoffs ein Alkyl eingeführt wurde. Wir wandten daher statt das Natriumhydrats NaOH Natriumäthylat NaOC_2H_5 an, in der Erwartung, einen Körper von der Constitution



zu gewinnen.

Zu dem Ende wurden 2 g des sogen. Diacetylproductes (Schmelzpunkt 137—138°) in eine Lösung von 0.25 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol eingeschüttet. Es entstand momentan eine klare Lösung, die aber sehr schnell zu einem Krystallbrei gestand. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Product mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht (zur Lösung des gleichzeitig entstandenen Cyanmethylisocarbostyryls) und die alkaliumlösliche Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper schmolz bei 119° und lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

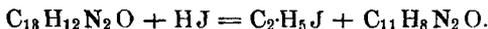
Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$.

Procente: C 73.6, H 5.7.

Gef. » » 73.2, 73.5, » 5.8, 5.7.

Er hat also die erwartete procentische Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_2O$; allein die oben aufgeführte Constitution eines Aethylacetyl-*o*-cyanbenzylecanids kommt ihm, wie folgender Versuch zeigt, nicht zu.

Als 3 g der bei 119° schmelzenden Verbindung mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.70$) im Oelbade gekocht wurden, entwich reichlich Jodäthyl, während der Kolbeninhalt zu einem Brei von Methylcyanisocarbostyryl, $C_{11}H_8N_2O^1$), erstarrte; es hatte sich folgende Reaction vollzogen:



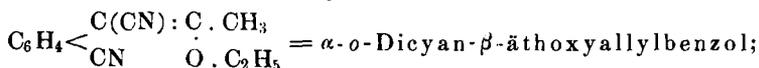
Die Analyse des Methylcyanisocarbostyryls ergab:

Ber. für $C_{11}H_8N_2O$

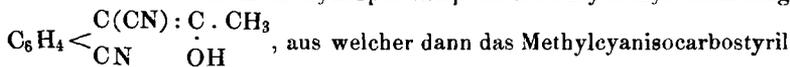
Procente: C 71.7, H 4.4.

Gef. » » 71.6, » 4.9.

Die Verbindung vom Schmelzpunkt 119° enthält mithin das Aethyl in Form eines Aethoxyls, besitzt also die Constitution



bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure bildet sich offenbar intermediär die dem Aethoxykörper entsprechende Hydroxylverbindung



hervorgeht durch eine Umlagerung ähnlicher Art, wie sie sich beim

¹⁾ Zur Ergänzung unserer früheren Arbeit (diese Berichte 25, 3563) will ich an dieser Stelle die Beschreibung zweier Verbindungen nachtragen, welche Hr. Dr. Neumann aus dem Chlormethylisochinolin durch Kochen mit einer methyl- resp. äthylalkoholischen Lösung von Natrium bereitet hat. Dies sind



vom Siedepunkt 258° bei 764 mm Druck und vom Schmelzpunkt 32° :

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO$.

Procente: C 76.3, H 6.4.

Gef. » » 76.3, » 6.7.

und 1.3-Aethoxymethylisochinolin, $C_{12}H_{13}NO$,

vom Siedepunkt 266° bei 764 mm Druck:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NO$.

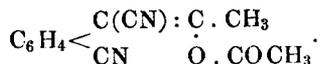
Procente: C 77.0, H 7.0.

Gef. » » 77.1, » 7.2.

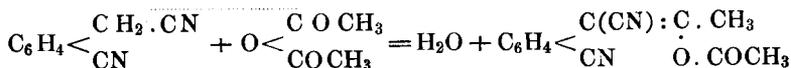
Beide Körper sind farblos, dickflüssig, riechen chinolinartig und liefern mit Säuren Salze, die schon durch Wasser zerlegt werden. Gabriel.

Uebergang der *o*-Cyanbenzoesäure in Phtalimid oder des *o*-Cyanbenzylalkohols in Phtalimidin¹⁾ vollzieht.

Die Entstehung der Aethoxyverbindung aus dem sogen. Diacetylcyanbenzylcyanid ist leicht zu verstehen, wenn man letzteres nicht mehr als Diacetylderivat sondern wie folgt formulirt



Für die Bildung desselben, welches wir, um einen complicirten Namen zu vermeiden und um uns an die früher gebrauchte Bezeichnung anzulehnen, künftig Pseudo- (kürzer ψ -) -Diacetylcyanbenzylcyanid nennen wollen, ergibt sich alsdann die Gleichung:



Mit den beiden Methylenwasserstoffen des Dinitrils tritt also nicht der Anhydridsauerstoff des Acetanhydrids (wie früher angenommen worden ist) sondern ein Carbonylsauerstoff als Wasser aus; das ist ein Condensationsvorgang, wie er beim Phtalsäureanhydrid und den Anhydriden anderer zweibasischer Säuren wiederholt beobachtet worden ist.

2. *o*-Cyanbenzylcyanid und Benzoylchlorid.

Schmilzt man 3 g des genannten Dinitrils mit 4 g Benzoylchlorid in einem $\frac{1}{4}$ -Literkolben zusammen und schüttelt nun nach Zusatz von etwa 60 ccm 10procentiger Kalilauge tüchtig durch, so entsteht, ebenso wie bei Anwendung von Natronlauge²⁾, eine gelbe Lösung, in welcher kleine Mengen einer ungelösten Substanz (A) schwimmen, deren Menge sich noch etwas vermehrt, wenn man die lauwarm gewordene Flüssigkeit etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang nicht unter 30–40° sich abkühlen lässt.

Von der ungelösten resp. abgeschiedenen Substanz A, welche bei 114° schmilzt, wird weiter unten die Rede sein.

Die lauwarm abfiltrirte alkalische Lösung erstarrt, wenn man sie 1–2 Stunden lang kalt stellt, zu einem Brei farbloser Nadeln; sie werden abgesogen, auf Thon getrocknet und aus einer geringen Menge lauwarmen Wassers umkrystallisirt. Die neue Verbindung löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in warmem Wasser mit gelber Farbe, leicht in Holzgeist und Aethylalkohol, zersetzt sich theilweise schon bei 60° und wurde deshalb zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 20, 2233.

²⁾ Diese Berichte 25, 3571.

Die Verbrennungen ergaben folgende Werthe:

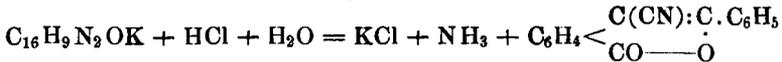
Analyse: Ber. für $C_{16}H_9N_2OK + 3H_2O$.

Procente: C 56.8, H 4.4, K 11.54.

Gef. » » 57.6, 57.4, » 4.8, 4.8, » 11.43.

Die wässrige Lösung des vorliegenden Kalisalzes gab auf Zusatz von Silbernitrat gelbe Flocken eines Silbersalzes, welches nach dem Trocknen bei 100° annähernd die erwartete Zusammensetzung $C_{16}H_9N_2O Ag$ (ber. 30.6, gef. 29.2) besass.

Versetzt man die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure, so fällt Cyanphenylisocumarin¹⁾ aus, während Salmiak in Lösung geht: das Salz hat sich also wie folgt zersetzt:



Dagegen gelingt es, die dem Kaliumsalz entsprechende freie Verbindung zu isoliren, wenn man die kalte wässrige Lösung mit Salmiaklösung versetzt: die Flüssigkeit trübt sich alsdann sehr bald unter Abscheidung feiner, farbloser, verfilzter Nadeln, deren Menge beim Stehen über Nacht noch erheblich zunimmt. Die Krystalle werden abgesogen, gewaschen, auf Thon im Vacuum getrocknet und dann in siedendem Aether gelöst; aus der eingeengten Lösung scheiden sich beim Erkalten wasserklare Nadeln ab; sie lösen sich beim Erwärmen in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Oberhalb 100° schmelzen sie zu einer gelben Flüssigkeit; der Schmelzpunkt variirt mit der Geschwindigkeit des Erhitzens, so wurde bei langsamem Erhitzen 105 bis 106° , bei schnellerem Erhitzen $109\text{--}110^{\circ}$ gefunden. Erhält man die geschmolzene Masse längere Zeit auf $110\text{--}120^{\circ}$, so erstarrt sie zu citronengelben, erst gegen 290° schmelzenden Nadeln. Längeres Erhitzen auf 100° genügt ebenfalls, die Substanz in gelbe, oberhalb 200° schmelzende Körper überzuführen.

Die farblosen, zwischen $105\text{--}106^{\circ}$ resp. $109\text{--}110^{\circ}$ schmelzenden Nadeln ergaben bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O$.

Procente: C 78.1, H 4.1, N 11.4.

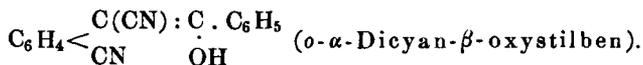
Gef. » » 77.8, » 4.3, » 11.5.

¹⁾ Das auf diesem Wege gewonnene Phenylcyanisocumarin ist im Gegensatz zu dem nach dem früheren Verfahren (diese Ber. 25, 3571—3572) aus dem nicht isolirten Kaliumsalze hergestellten Product nicht citronengelb, sondern völlig farblos, zeigt aber den richtigen Schmelzpunkt von 204 bis 205° ; es liefert durch Digestion mit alkoholischem Ammoniak bei 100° ein sehr schwach gelbliches Phenylcyanisocarbostyryl, während das aus dem gelben Phenylcyanisocumarin dargestellte citronengelb ist (loc. cit. 3573). Die Gelbfärbung ist also wohl durch geringe Verunreinigungen bedingt.

Phenylcyanisocarbostyryl (sowohl das citronengelbe wie das schwach gelbliche Präparat) schmilzt, wie nachträglich bemerkt werden möge, bei 285°

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung des erwarteten Benzoylcyanbenzylcyanids $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; das Kaliumsalz würde an Stelle des Methinwasserstoffs ein Kalium enthalten.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche machen es jedoch in hohem Grade wahrscheinlich, dass nicht jenes Benzoylproduct, sondern eine isomere Hydroxylverbindung von folgender Constitution vorliegt:



1. *Das Verhalten gegen Salzsäure* spricht für eine ungesättigte Verbindung: leitet man nämlich durch eine Lösung der Substanz $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ in 100 Theilem trockenem Aether Salzsäuregas, so entsteht eine anfangs gallertartige, bald pulvrig werdende, schneeweiße Fällung, welche bei 220° zu sintern beginnt und gegen 270° völlig geschmolzen ist. Ihre Analyse stimmt auf ein Additionsproduct



Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OCl}$.

Procente: C 68.0, H 3.9, N 12.6.

Gef. » » 67.6, » 4.0, » 12.6.

Erhitzt man den mit Chlorwasserstoff gesättigten ätherischen Brei im Rohr 5 Stunden lang auf 100° , so nimmt er deutlich krystallinisches Gefüge an; die aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Masse schmolz jetzt bei 196° und enthielt der Analyse zufolge ein Molekül Wasser mehr als zuvor

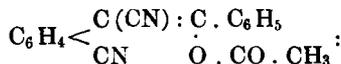


Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$.

Procente: C 64.0, H 4.3, Cl 11.8.

Gef. » » 63.3, » 4.4, » 12.0.

2. *Das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid* spricht für die Anwesenheit eines Hydroxyls: man stellt eine Lösung von 2 g der Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ in 15 ccm Essigsäureanhydrid auf das Wasserbad; nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einem Brei farbloser Nadeln, welchen man nach etwa 15 Minuten erkalten lässt, abfiltrirt und mit Benzol auswäscht. Der neue Körper schmilzt bei $211\text{--}21^\circ$ und ist das Monacetylderivat des Dicyanoxystilbens,



Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 75.0, H 4.2, N 9.7.

Gef. » » 74.8, » 4.3, » 9.6.

3. *Verhalten des Kalium- resp. Silbersalzes der Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ gegen Jodäthyl.*

a) *Jodäthyl.* Das trockene Silbersalz, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{AgN}_2\text{O}$, wirkt auf Jodäthyl unter heftiger Erwärmung ein; man schlämmt es daher

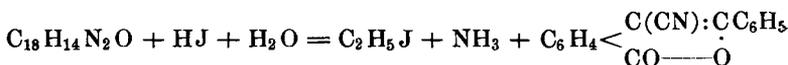
zweckmässig mit etwa 4 Th. Aether auf, fügt dann erst Jodäthyl hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der Reaction und erhitzt, wenn das Aufkochen aufgehört hat, noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler. Dann wird heiss filtrirt und das Filtrat eingedunstet, wobei eine farblose Krystallmasse verbleibt; weitere Mengen derselben Substanz werden durch wiederholtes Auskochen des hauptsächlich aus Jodsilber bestehenden Rückstandes gewonnen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Productes aus warmem Alkohol oder Aether gewinnt man wasserklare, derbe, schiefe Prismen, welche constant bei $115-116^{\circ}$ schmelzen und die erwartete Formel $C_{16}H_9N_2O \cdot C_2H_5 = C_{18}H_{14}N_2O$ besitzen:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O$.

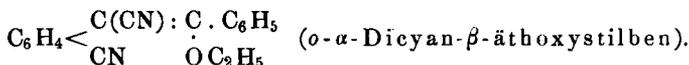
Procente: C 78.8, H 5.1, N 10.2.

Gef. » » 78.6, » 5.5, » 10.5.

Der neue Körper enthält ein Aethoxyl, denn er wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:



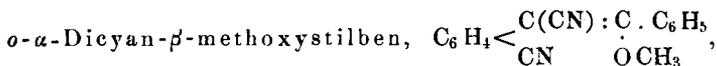
d. h. unter Bildung von Jodäthyl (und Cyanphenylisocumarin vom Schmp. $204-205^{\circ}$) gespalten, besitzt also die Constitution



Neben der bei $115-116^{\circ}$ schmelzenden Substanz waren nicht unbedeutliche Mengen unterhalb 100° (z. B. $82-97^{\circ}$, $92-98^{\circ}$ u. s. w.) schmelzender Fractionen entstanden, aus welchen constant schmelzende Theile sich nicht gewinnen liessen: um zu prüfen, ob in ihnen vielleicht die isomere Verbindung, welche Aethyl an Kohlenstoff enthielt, d. h. $CN \cdot C_6H_4 \cdot C(CN)(C_2H_5)CO C_6H_5$ vorläge, haben wir sie mit Jod- resp. Bromwasserstoffsäure gekocht, erhielten aber ebenfalls nur Jod- resp. Bromäthyl neben Ammoniak und Phenylecyanisocumarin.

Dieselbe bei $115-116^{\circ}$ schmelzende Aethoxyverbindung kann übrigens auch aus dem Kaliumsalz $C_{16}H_9N_2OK + 3aq$ erhalten werden, wenn man es in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl 3 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt, dann den Alkohol verjagt, den Rückstand mit kaltem Wasser auswäscht, aus Alkohol umkrystallisirt und dabei geringe Mengen eines zunächst sich abscheidenden, feinen, weissen Pulvers abschlämmt.

b) *Jodmethyl* setzt sich ähnlich, aber anscheinend etwas schwieriger als Jodäthyl, mit dem Silbersalz (in Aether aufgeschlämmt) um und liefert das dem oben erwähnten Aethylkörper entsprechende



welches aus Holzgeist oder Aether in farblosen Nadeln vom Schmp. 140—143° anschießt.

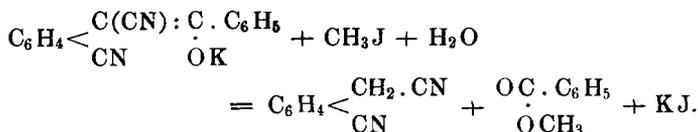
Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$.

Procente: C 78.1, H 4.6, N 10.8.

Gef. » » 78.2, » 4.7, » 10.8.

Auch in diesem Falle wurden als Nebenproduct nicht trennbare, zwischen 90—100° schmelzende Gemische erhalten.

Setzt man das Kaliumsalz, $C_{16}H_9N_2OK + 3H_2O$, in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl bei 100° um, so entstehen dieselben Producte wie aus dem Silbersalz: ausserdem bilden sich aber Benzoësäuremethylester (Sdp. 199°), welchen man mit Wasserdampf abblasen kann, und *o*-Cyanbenzylcyanid (Schmp. 80°), welches sich dem Reactionsproduct durch kochendes Wasser entziehen lässt; demnach wird ein Theil des Kaliumsalzes wie folgt gespalten:



II. Verhalten des Cyanbenzylcyanids gegen Cyanbenzylchlorid.

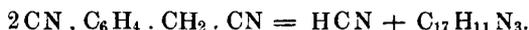
Weiter oben ist eine bei 114° schmelzende Substanz A erwähnt worden, welche als Nebenproduct in kleinen Mengen auftritt, wenn man Cyanbenzylcyanid auf Benzoylchlorid bei Gegenwart von Alkali einwirken lässt. Der Körper schießt aus Alkohol in schönen Nadeln an.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}N_3$.

Procente: C 79.4, H 4.3, N 16.3.

Gef. » » 79.3, 79.4, » 5.2, 4.5, » 16.4, 16.5.

An der Bildung des Körpers hat also das Benzoylchlorid nicht Theil genommen, er scheint vielmehr, wenn er in dem angewandten rohen *o*-Cyanbenzylcyanid nicht etwa schon von vornherein enthalten gewesen ist, aus dem letzteren durch Wirkung des Alkalis nach folgender Gleichung entstanden zu sein:

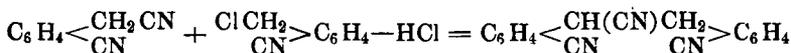


Man durfte erwarten, denselben Körper aus Cyanbenzylcyanid und Cyanbenzylchlorid zu gewinnen:



Zu dem Ende wurde eine lauwarmer Lösung von 7 g des Dinitrils mit 25 ccm etwa 12proc. alkoholischer Kalilauge vermischt und dann

7.5 g *o*-Cyanbenzylchlorid hinzugefügt: die violetterthe Flüssigkeit schied sehr bald Chlornatrium und dann ein hellgrünes Krystallpulver ab; nachdem das Ganze über Nacht gestanden, wurden die Krystalle abfiltrirt, mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Das Product stimmt in Schmelzpunkt (114°) und Zusammensetzung (s. d. zweite Stickstoffbestimmung) mit der Verbindung $C_{17}H_{11}N_3$ überein und ist im Hinblick auf seine Synthese



als (*o*-*o*₁-*α*)-Tricyandibenzyl zu bezeichnen.

Eine isomere Verbindung, welche zweifellos 2 Cyangruppen in Parastellungen, die dritte ebenfalls in *α*-Stellung enthält, ist von Mellinohoff¹⁾ aus *p*-Cyanbenzylcyanid bei der Behandlung mit Salzsäure als Nebenproduct erhalten worden.

Die weitere Untersuchung des Tricyandibenzyls ist im Gange.

III. *o*-Cyanbenzylcyanid und Alkali.

Wird *o*-Cyanbenzylcyanid mit etwa 10 Theilen 5 procentiger Natronlauge auf dem Wasserbade unter Umschwenken $\frac{1}{4}$ Stunde lang erhitzt, so entsteht eine grünliche Lösung. Man giesst sie von geringen Mengen eines grünschwarzen Oeles ab und fügt nach dem Erkalten Salmiaklösung hinzu; dabei scheidet sich ein eigelbes feines Pulver aus, welches man absaugt. Der Körper ist sehr leicht in fixem Alkali und in verdünnten Säuren, nicht in Ammoniak löslich und nimmt beim Trocknen an der Luft eine schmutzig-grüne Farbe an. In den üblichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ist er völlig unlöslich; er wurde daher zur Analyse in Salze übergeführt.

Zu dem Ende schlämmt man das eigelbe, abgesogene Pulver in Wasser auf und fügt vorsichtig verdünnte, kalte Salzsäure hinzu, bis völlige Lösung eingetreten ist; alsdann giebt man etwas concentrirte Salzsäure hinzu, worauf das Ganze zu einem Brei grünlichweisser Krystalle geseht: diese werden abgesogen, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und in Alkohol gelöst; auf Zusatz von Aether fallen jetzt schöne, grünlichweisse, flache Nadeln aus. Sie lösen sich klar in kaltem Wasser mit gelblicher Farbe, welche auf Zusatz von etwas Salzsäure verschwindet, und zersetzen sich zwischen 190—200°. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergaben sie bei der Analyse folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2, HCl$:

Procente: C 50.4, H 5.1, N 13.5, Cl 16.6.

Gef. » » 50.6, 50.2, » 5.4, 5.4, » 13.2, » 16.8.

¹⁾ Diese Berichte 22, 3217.

Das Salz unterscheidet sich also in seiner Zusammensetzung vom Cyanbenzylcyanid, $C_9H_6N_2$, durch einen Mehrgehalt von $2H_2O$ und $1HCl$. Das eine der beiden Wassermoleküle ist als Krystallwasser vorhanden, denn bis zur Gewichtsconstanz auf 100^0 erwärmt verlor das Salz

10.8 pCt. H_2O ; ber. für $C_9H_8N_2OCl + H_2O$: 10.1 pCt. H_2O .

Die Bruttoformel der neuen Base würde demnach $C_9H_8N_2O$ sein; mit dieser Annahme stimmt die Analyse des Pikrates, welche zur Formel $C_9H_8N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ führte: *

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}N_5O_8$.

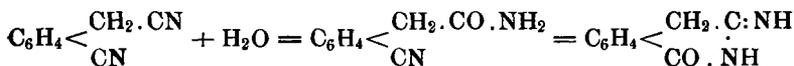
Procente: C 46.2, H 2.8.

Gef. » » 45.8, » 30.

Die um $1H_2O$ reichere Formel $C_9H_{10}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ verlangt C 44.2 und H 3.2 pCt.

Das Pikrat fällt als schwer löslicher, feinkrystallinischer, gelber Niederschlag aus der Lösung des Chlorhydrates aus und schmilzt unscharf unter Zerfall zwischen $195-205^0$.

Ueber die Constitution der Base, welche demnach durch Aufnahme von $1H_2O$ aus dem *o*-Cyanbenzylcyanid hervorgegangen ist, müssen weitere Versuche entscheiden. Vielleicht ist sie im Sinne der Zeichen:



entstanden.

152. Robert Otto: Die Krystallform des Kaliumisocyanates.
(Eingegangen am 13. März; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Kaliumsalz der Isocyanensäure, welches bekanntlich aus seiner alkoholischen Lösung, ähnlich dem Kaliumchlorat, in nicht näher zu bestimmenden dünnen, durchsichtigen Blättern krystallisiert, ergiebt sich bei seiner Darstellung im Grossen aus wässriger Lösung nicht selten in wohl ausgebildeten Formen. Diese hat Hr. Dr. Luigi Brugnatelli am mineralogischen Institute der Universität zu Rom auf meine Veranlassung bereitwillig einer krystallinischen Untersuchung unterzogen und mir über deren Ergebniss Nachstehendes gütigst mitgetheilt.

»Das Salz krystallisiert gewöhnlich in breiten Tafeln oder in kleinen glasglänzenden, wasserhellen Krystallen von pyramidaler Gestalt, welche durch die Combination einer Pyramide $\{111\}$ mit der Basis $\{001\}$ gebildet werden. Die Tafeln sind parallel dieser letzten Form