

mit 10 g Trimethylenchlorobromid so lange zum Sieden, als die gleichmässige Bromwasserstoffentwicklung dauerte. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle des ausgeschiedenen Halogenhydrates abgesaugt, mit Aether gewaschen und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Dieses Salz schmolz bei 197—198°; die daraus frei gemachte Base wurde in Aether aufgenommen und aus heissem Ligroin in gut ausgebildeten, wasserklaren Krystallen vom Schmelzpunkt 46° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}ONS$.

Procente: C 63.8, H 6.3.

Gef. » » 63.5, » 6.4.

Im Verhalten stellt sich die Base dem Methoxyphenylthiazolin an die Seite; ihr schwer lösliches Pikrat schmolz bei 107—108°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}ONS, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Procente: N 12.8.

Gef. » » 13.0.

Das schwer lösliche Chloroplatinat schmilzt bei 204° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}ONS)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 23.6.

Gef. » » 23.8.

408. Guido Banse: Ueber einige Abkömmlinge des *p*-Cyantoluols.

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. Juli.)

Während das von N i e m e n t o w s k i¹⁾ beschriebene *o*-Nitro-*p*-tolunitril ($CN:NO_2:CH_3 = 1:2:4$) aus *o*-Nitro-*p*-toluidin nach der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen worden ist, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. G a b r i e l einige Substitutionsproducte direct aus dem *p*-Tolunitril selber hergestellt. Die erhaltenen Körper sind im Folgenden kurz beschrieben.

I. *p*-Tolunitril und Salpetersäure.

m-Nitro-*p*-tolunitril,

$C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_3) = 1:3:4$.

2 g *p*-Tolunitril werden in 10 ccm entrötheter rauchender Salpetersäure unter Abkühlung gelöst und die erhaltene Lösung in kaltes Wasser gegossen. Es fallen gelbliche Flocken aus, die man durch

¹⁾ Diese Berichte 21, 1535.

Umkrystallisiren aus wenig 96 procentigem Alkohol in schönen, gelblich-weissen Nadeln vom Schmp. 107° erhält. Sie sind leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, schwerer in Alkohol und Wasser.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_2$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.45.

Die Stellung (3) der Nitrogruppe ergibt sich aus der Beobachtung, dass das Nitronitril durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei 100° zu der bei 189° schmelzenden *m*-Nitro-*p*-toluylsäure ($CO_2H : NO_2 : CH_3 = 1 : 3 : 4$) von Noad¹⁾ verseift wird.

Die isomere Nitrosäure, $CO_2H : NO_2 : CH_3 (= 1 : 2 : 4)$, ist von Niementowski²⁾ aus dem *o*-Nitro-*p*-toluidin nach dem Sandmeyer'schen Verfahren etc. erhalten worden; sie schmilzt bei 101° .

II. Nitrirung des ω -Chlor-*p*-tolunitrils.

(= *p*-Cyanbenzylchlorids).

Werden 2 g *p*-Cyanbenzylchlorid³⁾ in 15 ccm rauchender entrötheter Salpetersäure unter Abkühlen gelöst und die Lösung nach zwei Tagen in kaltes Wasser eingegossen, so scheidet sich der Nitrokörper als bald erstarrende Emulsion ab.

Schneller und mit besserer Ausbeute erhält man ihn auf folgende Weise. Es werden 5 g *p*-Cyanbenzylchlorid in 40 ccm concentrirter Schwefelsäure allmählich gelöst und zu dieser, in einer Kältemischung stehenden Lösung nach und nach die berechnete Menge (3.5 g) Kaliumnitrat, das ebenfalls in concentrirter Schwefelsäure gelöst und abgekühlt ist, hinzugegeben. Sobald eine Probe der rothbraun gewordenen Mischung auf Wasserzusatz sofort erstarrt, giesst man das Ganze in Eiswasser, wobei sich das Nitroproduct (4.5 g) als gelblich-weiße feste Masse ausscheidet, die aus Alkohol in schön ausgebildeten, fast farblosen Prismen von Schmp. 84° anschießt.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2O_2Cl$.

Procente: C 48.86, H 2.54, N 14.25, Cl 18.06.

Gef. » » 48.67, 48.81, » 2.77, 2.73, » 14.0, » 17.96.

Die Verbindung ist also ein Mononitroproduct und zwar besitzt sie, wie aus dem Folgenden ersichtlich, die Constitution:

ω -Chlor-*m*-nitro-*p*-tolunitril,

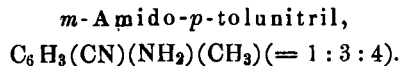
$C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_2Cl) (= 1 : 3 : 4)$.

Die Stellung (3) der Nitrogruppe wurde folgendermaassen bestimmt: In ein erwärmtes Gemisch von 10 ccm rauchender Salzsäure und ca. 5 g granulirtem Zinn trug man allmählich 2 g Nitrokörper

¹⁾ Ann. d. Chem. 63, 297; vergl. auch Fittig und Ramsay, Ann. d. Chem. 168, 251. ²⁾ Diese Berichte 21, 1535.

³⁾ Mellinshoff, diese Berichte 22, 3208.

ein und brachte ihn durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung. Die vom Zinn abgeessene Lösung wurde stark verdünnt, mit Alkali bis zur Wiederauflösung des Zinnoxiduls versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers resultirte eine chlorfreie Substanz von intensiv süßem Geschmack. Sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwerer löslich, krystallisirt aus letzterem in fast farblosen, rhombischen Prismen vom Schmp. 81—82° und besteht aus



Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2$.

Procente: C 72.73, H 6.06.

Gef. » » 72.82, » 6.20.

Dieses Amidonitril liefert nämlich, wenn man es durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° verseift, das Chlorhydrat (lange Nadeln) der bei 165° schmelzenden Amido-*p*-toluylsäure, $C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(CH_3)(=1:3:4)$,

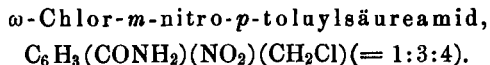
Analyse: Ber. für $C_8H_9NO_2$,

Procente: C 63.56, H 5.96,

Gef. » » 63.55, » 6.07,

welche von Ahrens¹⁾ durch Reduction der *m*-Nitro-*p*-toluylsäure, $C_6H_3(CO_2H)(NO_2)(CH_3)(=1:3:4)$, dargestellt worden ist.

Demnach besitzen das oben beschriebene ω -Chlornitrotolunitril und das aus ihm erhaltene Amidotolunitril die bereits oben aufgeführte Constitution, und enthalten die im Folgenden beschriebenen Derivate die Nitrogruppe in Metastellung zur Cyangruppe.



Die Darstellung dieser Nitroverbindung gelingt aus dem oben erwähnten Nitril, ohne dass es nöthig wäre, dasselbe zu isoliren; es genügt, die nach der oben gegebenen Vorschrift gewonnene schwefelsaure Lösung des Nitrils 24 Stunden lang stehen zu lassen. Darauf giesst man sie in Eiswasser und neutralisirt mit Ammoniak, worauf sich ein gelblich-weisser Niederschlag abscheidet, der in Aether und Holzgeist leicht, in Chloroform und Benzol etwas schwerer löslich ist. Er krystallisirt aus Chloroform in schönen, weissen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 125°.

Analyse: Ber. für $C_8H_7ClN_2O_3$.

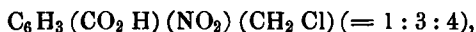
Procente: C 44.75, H 3.26, N 13.05, Cl 16.5.

Gef. » » 45.06, 44.98, » 3.68, 3.50, » 12.80, » 16.31.

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1869, 114.

Das Säureamid und ebenso das Nitril geben, mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei 100° verseift, die zugehörige

ω -Chlor-*m*-nitro-*p*-toluylsäure,



welche sich jedoch bequemer direct aus dem *p*-Cyanbenzylchlorid in einer Operation bereiten lässt. Zu dem Ende erwärmt man *p*-Cyanbenzylchlorid mit entrötheter, rauchender Salpetersäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade; beim Eingiessen der Lösung in Wasser fällt ein gelblich-weisser Niederschlag, der in Ammoniak, Alkohol, Aether und Methylalkohol leicht löslich ist. Aus Chloroform umkrystallisirt, zeigt er den Schmp. 140—141°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4\text{Cl}$.

Procente: C 44.54, H 2.78, N 6.49, Cl 16.47.

Gef. » » 64.62, » 3.20, » 6.69, » 16.52.

Das Baryumsalz der ω -Chlor-*m*-nitro-*p*-toluylsäure krystallisirt in gelblich-weissen Blättchen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClNO}_4\text{Ba}$.

Procente: Ba 24.20.

Gef. » » 24.06.

Das Silbersalz, durch Zufügen von Silbernitrat, färbt sich allmählich am Licht dunkel. Es beginnt bei 157° unter Sinterung sich zu zersetzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClNO}_4\text{Ag}$.

Procente: Ag 33.48.

Gef. » » 33.61.

Erhitzt man 1 Mol. der Säure mit 4 Molekülen Anilin in einem Kölbchen im Wasserbade, so entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche sich bald unter Abscheidung von salzsaurem Anilin verdickt. Nach dreiviertelstündigem Erhitzen wird der Kolbeninhalt mit verdünnter Salzsäure aufgekocht und filtrirt, worauf beim Erkalten ein gelblicher krystallinischer Körper ausfällt. Er wurde abgesaugt und alsdann, ohne ihn auszuwaschen, durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, sechseckigen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 209° erhalten. Beim Schmelzen zerfällt er unter Schwarzfärbung. Es liegt ein Chlorhydrat vor:

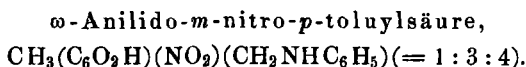
Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl}$.

Procente: HCl 11.83.

Gef. » » 11.79.

Aus dem Salze wird die freie Anilidosäure durch wiederholtes Aufkochen mit Wasser erhalten und aus Benzol umkrystallisirt. Sie besteht aus kleinen, roth-orange gefärbten Prismen oder Blättchen, die bei 160° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen und in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform leicht, in Benzol etwas schwerer und in Ligroin und Wasser unlöslich sind.

Die Base ist nach ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise



Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 61.76, H 4.42, N 10.29.

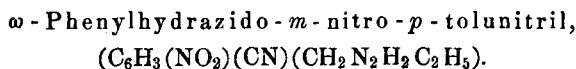
Gef. » » 61.53, » 4.63, » 10.28.

III. Abkömmlinge des ω -Chlor-*m*-nitro-*p*-tolunitrils.

1. Umsetzung mit Phenylhydrazin.

Zu einer Lösung von 3 g Chlornitrotolunitril in Aether fügt man 5 g Phenylhydrazin hinzu, worauf sich sehr bald aus der rothgelb gefärbten Lösung glänzende Blättchen von salzsaurem Phenylhydrazin abscheiden. Man lässt den Aether langsam verdunsten und löst den Rückstand in heissem Alkohol, der das salzsaure Phenylhydrazin in Lösung hält, während eine neue Base in schönen, glänzenden, dunkelrothen Nadeln beim Erkalten sich ausscheidet. Der Körper schmilzt bei 207° und ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Durch die Analyse erwies er sich nach der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ zusammengesetzt, ist also:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: C 62.69, H 4.48, N 20.89.

Gef. » » 62.51, » 4.71, » 20.73.

2. Umsetzung mit Phtalimidkalium.

Es werden 2 g ω -Chlor-*m*-nitro-*p*-tolunitril und etwas mehr als die berechnete Menge Phtalimidkalium innig zusammengerieben und das Gemisch im Schwefelsäurebade auf 120 — 130° erhitzt. Der anfangs dünne Brei erstarrt wieder im Verlauf von $\frac{3}{4}$ Stunden.

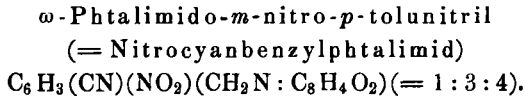
Man lässt nun erkalten, befreit das Reactionsproduct durch Kochen mit Wasser von Chlorkalium und mit wenig Alkohol von harzigen Beimengungen und krystallisirt schliesslich den Rückstand aus heissem Eisessig um, wobei verfilzte, gelblich-weiße lange Nadeln vom Schmelzpunkt 194° erhalten werden.

Operirt man mit grösseren Mengen, so findet leicht schon beim Erhitzen des Gemisches auf 130° eine heftige Reaction unter Entwicklung von dicken, gelben Dämpfen statt, und erhält man ein dunkles unbrauchbares Product. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes empfiehlt es sich, ebenso wie dies C. Wolff¹⁾ in einem ähnlichen Falle

¹⁾ Diese Berichte 25, 3031.

gethan hat, scharf getrocknetes, fein gepulvertes Kochsalz dem Gemisch der beiden Substanzen zuzusetzen. Folgendes Mengenverhältniss erwies sich als zweckmässig: 10 g Chlornitrotolunitril, 10.5 g Phtalimidkalium und 60 g Kochsalz.

Auf diese Weise erhielt ich aus 10 g Nitrochlorid leicht 6 g reines Product; dasselbe besteht aus dem erwarteten



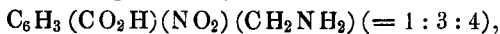
Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 62.54, H 2.93, N 13.62.

Gef. » » 62.27, » 3.02, » 13.62.

Zur Abspaltung des Phtalylrestes und Verseifung der Cyangruppe wurden 3 g Nitrocyanbenzylphtalimid mit einem Gemisch von 24 ccm rauchender Salzsäure und 12 ccm Eisessig im Einschlussrohr drei Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Das Rohr zeigte keinen Druck und enthielt eine gelbbraune, klare Lösung, aus der sich beim Erkalten die Phtalsäure in fein vertheilten, gelblichen Krystallen abschied. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Entfernung etwa noch vorhandener Phtalsäure mit einer geringen Menge kalten Wassers verrieben, filtrirt und das eingeengte Fitrat allmählich mit kleinen Mengen festen Natriumacetats versetzt, worauf die

m-Nitro-*p*-benzylamin-carbonsäure,



als gelblich-weisser Niederschlag ausfiel. Die Amidosäure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, krystallisirt aber aus kochendem Wasser in gelblich-weissen, perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 243° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 48.98, H 4.08, N 14.28.

Gef. » » 48.83, » 4.17, » 14.21.

Das salzsaure Salz der Säure scheidet sich beim Erkalten ihrer stark salzsauren Lösung in schönen, gelblich-weissen Nadeln ab, die bei 249—250° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen und sich in kaltem Wasser leicht lösen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{HCl}$.

Procente: HCl 15.70.

Gef. » » 15.63.

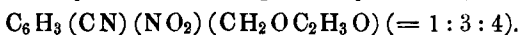
3. Umsetzung mit Natriumacetat.

Um zu dem Cyannitrobenzylalkohol zu gelangen, versuchte ich zunächst, das zugehörige Chlorid, das ist Chlornitrotolunitril, ähnlich wie dies bei der Darstellung von *p*-Cyanbenzylalkohol geschehen war,

durch Erhitzen mit Pottasche und Wasser in den entsprechenden Alkohol überzuführen. Hierbei trat jedoch sehr starke Verharzung ein. Wohl aber gelang die Darstellung des gewünschten Alkohols in der Weise, dass man das Chlorid zunächst in das Acetat umwandelte und letzteres verseifte. Zu dem Ende wurde ω -Chlor-*m*-nitro-*p*-tolunitril mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung so lange gekocht, als sich noch Chlornatrium abschied, dann wurde filtrirt; das Filtrat erstarrte bald zu einem Brei von kleinen, gelblichen Nadeln, die, mehrmals aus Benzol umkrystallisirt, bei 133^o schmolzen und in Methylalkohol und Chloroform leicht, etwas schwerer in Alkohol und Benzol und wenig in Aether löslich waren.

Die Analyse stimmte auf

Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylacetat,



Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 54.54, H 3.64, N 12.73.

Gef. » » 54.46, » 4.00, » 12.93.

Zur Abspaltung des Acetyls werden 2 g des Esters in kochendem Wasser (circa 1 L) gelöst und mit der zur Verseifung erforderlichen Menge (9 ccm) Normalkalilauge versetzt und aufgekocht. Die neutrale Flüssigkeit engt man auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen, worauf das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei von gelblich-weissen, baumartig verwachsenen Nadeln erstarrt; sie schmelzen, aus wenig Wasser umkrystallisirt, bei 139^o und sind in Aether, Chloroform, Aceton leicht, in Alkohol, Benzol und Wasser etwas schwerer löslich, und bestehen der Analyse zufolge aus

Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylalkohol

= ω -Oxy-*m*-nitro-*p*-tolunitril,



Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 53.93, H 3.37, N 15.73.

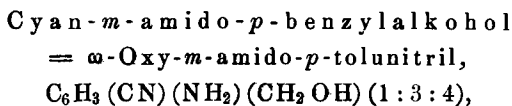
Gef. » » 53.81, » 3.52, » 15.59.

Die Reduction des Cyannitrobenzylacetats wurde mittels Zinn und Salzsäure und zwar in derselben Weise ausgeführt, wie es oben bei der Reduction des Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylchlorids (= ω -Chlornitro-tolunitrils) angegeben ist. Die mit Alkali stark übersättigte Lösung gab an Aether die neue Amidoverbindung ab, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als gelbgrünliche Masse zurückblieb und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 102—103^o lieferte.

Der Amidokörper besitzt fast denselben intensiv süssen Geschmack, wie das oben beschriebene Amidocyanol und ist leicht

löslich in Aether, Alkohol, Essigäther und Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Wasser.

Wie die angestellte Analyse ergab, ist bei der Reduction des Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylacetats gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten worden, also



entstanden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 64.86, H 5.40, N 18.92.

Gef. » » 64.77, » 5.63, » 18.91.

IV. *p*-Cyanbenzylalkohol und Salpetersäure.

2 g *p*-Cyanbenzylalkohol wurden in 10 ccm entrötheter, stark gekühlter, rauchender Salpetersäure langsam eingetragen. Man goss die entstandene Lösung sofort auf zerkleinertes Eis. Es schied sich hierbei eine weisse Verbindung ab, die im Gegensatz zu dem angewandten *p*-Cyanbenzylalkohol schwer löslich in Wasser war. Sie wurde aus wenig Alkohol in schönen, glänzenden, baumartig verwachsenen Nadeln vom Schmp. 138° erhalten.

Dieser Körper (A) riecht in erwärmter, wässriger Lösung angenehm aromatisch und ist leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzol; er zeigt ferner die Eigenschaft, beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt explosionsartig durch die ganze Masse zu verpuffen. Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 53.93, H 3.37, N 15.73.

Gef. » » 53.64, » 3.42, » 15.81.

Der Körper (A) stimmt also mit dem oben beschriebenen Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylalkohol (Schmp. 139°) in der Zusammensetzung völlig und im Schmelzpunkt annähernd überein, doch sind beide Substanzen im sonstigen Verhalten total von einander verschieden. Besonders tritt diese Verschiedenheit in dem Verhalten des durch Salpetersäure aus dem *p*-Cyanbenzylalkohol erhaltenen Körpers (A) gegen Alkalien oder Säuren hervor. Denn während der Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylalkohol diesen Reagenzien gegenüber relativ beständig ist, wird das Isomere (A) unter den gleichen Bedingungen in eine stickstofffreie Verbindung verwandelt, indem die Cyangruppe verseift und die Nitrogruppe abgespalten wird (s. weiter unten). Letzterer Umstand liess zunächst vermuthen, dass sich die Nitrogruppe nicht am Kern, sondern in der Seitenkette befände, dass also ein Salpetersäureester des *p*-Cyanbenzylalkohols von der Formel $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{ONO}_2$ vorläge.

Die unten beschriebenen Versuche ergaben aber, dass diese Annahme nicht zutrifft, dass der fragliche Körper vielmehr ein Nitroproduct darstellt. Er kann also, da er aus *p*-Cyanbenzylalkohol entstanden, aber vom Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylalkohol verschieden ist, nur

Cyan-*o*-nitro-*p*-benzylalkohol = ω -Oxy-*o*-nitro-*p*-tolunitril $C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_2OH)$ (= 1 : 2 : 4) sein.

Verhalten des Cyan-*o*-Nitro-*p*-benzylalkohols gegen Kalilauge.

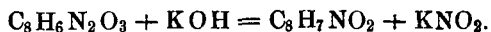
Wie schon oben angegeben, wird aus dem Cyan-*o*-nitro-*p*-benzylalkohol durch Behandeln mit Kalilauge die Nitrogruppe eliminiert. Da nun angenommen wurde, dass die Abspaltung von NO_2 sich vor der Verseifung der Cyangruppe vollziehen würde, so löste man 7 g Cyan-*o*-nitro-*p*-benzylalkohol in kochendem Wasser und setzte zu der heissen Lösung die lediglich für 1 Molekül berechnete Menge (39.3 ccm) Normalkali, um zu einem Dioxytolunitril zu gelangen. Die nunmehr neutral reagirende Lösung engte man auf dem Wasserbade bis zur Hälfte ein, worauf sich beim Erkalten schöne, farblose Krystallnadeln ausschieden, die abfiltrirt und aus wenig Wasser umkrystallisirt wurden. Durch stärkeres Einengen des Filtrats kann man noch eine weitere Menge des Körpers erhalten. Derselbe schmilzt bei 169° und ist schwer löslich in Alkohol, Aceton, Wasser, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_8H_7NO_2$.

Procenle: C 64.43, H 4.7, N 9.39.

Gef. » » 64.19, » 4.85, » 9.43.

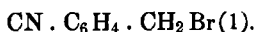
Die Entstehung einer Verbindung $C_8H_7NO_2$ aus dem angewandten Nitroproduct, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



In der That konnte in der angesäuerten, wässrigen Lösung salpetrige Säure durch Jodkaliumstärke nachgewiesen werden. Die bei 169° schmelzende Verbindung ist also

ω , *o*-Dioxy-*p*-tolunitril = Cyan-*o*-oxy-*p*-benzylalkohol $C_6H_3(CN)(OH)(CH_2OH)$ (= 1 : 2 : 4).

V. ω -Brom-*p*-tolunitril = *p*-Cyanbenzylbromid,



Lässt man in *p*-Cyanoluol, welches auf 200° erhitzt wird, langsam 1 Mol. Brom tropfen, so entweicht sofort reichlich Bromwasserstoff. Das Reactionsproduct erstarrt zu einem Krystallkuchen, wird nach dem Erkalten auf Thon von der Mutterlauge befreit und aus Alkohol in schönen, rhombischen Prismen vom Schmp. $115-116^{\circ}$ erhalten. Der

Körper greift noch weit heftiger als das *p*-Cyanbenzylchlorid die Schleimhäute an. Er ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Holzgeist, Alkohol, Aceton und wenig löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für C_8H_6NBr .

Procente: C 40.81.

Gef. » » 40.79.

Das Brom befindet sich in der Seitenkette, da der Körper durch alkoholische Cyankaliumlösung in das bereits von Mellinohoff¹⁾ dargestellte *p*-Cyanbenzylcyanid vom Schmp. 100⁰ übergeht.

Zur Nitrirung wurde das *p*-Cyanbenzylbromid in Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Salpeter unter Kühlung versetzt. Man giesst die Lösung auf Eisstücken, wobei Nitro-*p*-Cyanbenzylbromid als gelblicher Niederschlag ausfällt. Letzterer schießt aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 106—107⁰ an, die leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, schwer in Methylalkohol, Alkohol und Wasser, wenig löslich in Aether sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2O_2Br$.

Procente: Br 33.19, N 11.62.

Gef. » » 33.05, » 11.60.

Die Nitrogruppe dürfte, da der Körper analog dem oben beschriebenen ω -Chlor-*m*-nitro-*p*-tolunitril entstanden ist, sich ebenfalls in *m*-Stellung zum Cyan befinden.

VI. ω -Oxy-*p*-tolunitril = *p*-Cyanbenzylalkohol,



Söderbaum und Widman²⁾ haben durch Erhitzen von *o*-Nitrobenzylchlorid mit Pottasche und Wasser den *o*-Nitrobenzylalkohol erhalten. In analoger Weise verfuhr ich zur Darstellung des *p*-Cyanbenzylalkohols. Es wurden 5 g *p*-Cyanbenzylchlorid mit 4 g Kaliumcarbonat und 75 ccm Wasser vier Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Im Verlaufe dieser Zeit war eine klare Lösung entstanden. Sie wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Die trockne Masse kocht man mit absolutem Alkohol aus, verdunstet das alkoholische Filtrat und zieht den Rückstand wiederholt mit siedendem Essigäther aus. Beim Erkalten der Auszüge scheidet sich der *p*-Cyanbenzylalkohol (etwa 3 g) in farblosen Blättchen oder Prismen vom Schmp. 133—134⁰ ab.

Der neue Alkohol riecht beim Erwärmen angenehm aromatisch und ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin.

¹⁾ Diese Berichte 22, 3207.

²⁾ Diese Berichte 25, 3290.

Ber. für C_8H_7NO .

Procente: C 72.18, H 5.25, N 10.52.

Gef. » » 71.99, » 5.84, » 10.47.

Der zugehörige Benzoesäureester (*p*-Cyanbenzylbenzoat) $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2O \cdot C_6H_5O$ schied sich als feste Masse aus, als man eine alkalische wässrige Lösung des Cyanalkohols mit Benzoylchlorid schüttelte. Der Ester ist leicht löslich in Aether und Chloroform, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 123° .

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$.

Procente: N 5.90.

Gef. » » 5.82.

Der Essigsäureester des *p*-Cyanbenzylalkohols (*p*-Cyanbenzylacetat $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2O \cdot COCH_3$) bildet farblose Blättchen vom Schmp. $71-72^{\circ}$, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, etwas schwerer in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser; man erhält diese Verbindung, wenn *p*-Cyanbenzylalkohol mehrere Stunden lang mit einer alkoholischen Natriumacetatlösung gekocht wird:

Analyse. Ber. für $C_{10}H_9NO_2$.

Procente: N 8.00.

Gef. » » 7.91.

Durch Verseifen mit 33 procentiger Schwefelsäure bei 100° geht der *p*-Cyanbenzylalkohol in die bei 181° schmelzende *p*-Oxymethylbenzoessäure¹⁾ über.

Aus Letzterer erhielt ich bei der Nitrirung eine

Dinitro-*p*-oxymethylbenzoessäure

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_7$.

Procente C 39.7, H 2.5, N 11.6.

Gef. » » 39.6, » 2.9, » 11.1, 11.6.

welche aus kochendem Wasser in gelblichen Nadeln vom Schmp. $119-120^{\circ}$ anschoss.

¹⁾ Ann. d. Chem. 162, 342; 231, 373.