

Die Base löst sich äusserst leicht in Wasser, dem sie stark alkalische Reaction ertheilt; mit Fehling'scher Lösung färbt sie sich kaffeebraun. Sie zersetzt sich beim Schmelzen, zeigt daher keinen scharfen Schmelzpunkt: schnell erhitzt, verwandelt sie sich nämlich unter vorangegangener Sinterung um  $205^{\circ}$  in eine trübe rothe Flüssigkeit; langsam erhitzt geht sie, indem die Wandungen des Capillarrohres zuvor beschlagen, in eine gefrittete, rothbraune Masse über, die nicht mehr schmilzt.

Das Chlorhydrat,  $C_4H_8N_6 \cdot 3HCl$ , bildet oblonge, leicht lösliche Tafeln:

0.1078 g Base hielten, mit überschüssiger Salzsäure über Kalk und Schwefelsäure eingedunstet, 0.0846 g HCl zurück.

$C_4H_8N_6 \cdot 3HCl$ . Ber. HCl 43.89. Gef. HCl 43.97.

Das Pikrat ist mikrokristallinisch und sehr schwer in kochendem Wasser löslich. Das Chloroplatinat fällt in sternförmigen, gelben Nadeln aus, denen sich jedoch sehr bald, indem sich die Mutterlauge braun resp. violett färbt, dunkle Flocken beimischen. Chlorgold wird durch die Lösung des Chlorhydrates zu metallischem Gold reducirt.

Hrn. Dr. A. Katzenellenbogen sage ich für seine Hülfe bei dieser Untersuchung meinen besten Dank.

#### 504. Felix Ehrlich: Zur Kenntniss des *m*-Cyanbenzylchlorids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. October 1901.)

Im Gegensatz zum *o*- und *p*-Cyanbenzylchlorid ist die *m*-Verbindung bisher nur wenig untersucht worden. P. Reinglass, der diese Verbindung entdeckt hat, beschreibt ihr Verhalten gegen einige Reagentien. Ich habe, von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, die Untersuchung dieses Chlorids wieder aufgenommen.

Bezüglich der Darstellung des *m*-Cyanoluols, aus dem man das *m*-Cyanbenzylchlorid gewinnt, sei vorausgeschickt, dass ich es in einer Ausbeute von 50 pCt. der Theorie erhielt, indem ich mich an die Vorschrift hielt, welche A. Mellinshoff (Inaug.-Diss., Berlin 1889) zur Bereitung des *p*-Cyanoluols gegeben hat.

##### 1. *m*-Cyanbenzylamin.

5 g *m*-Cyanbenzylphtalimid, nach Reinglass <sup>1)</sup> aus *m*-Cyanbenzylchlorid und Phtalimidkalium dargestellt, wurden in 70 ccm Alkohol mit 8 ccm ca.  $2\frac{1}{2}$ -fach normaler alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler 20 Minuten gekocht; dann verdünnte man mit Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2416 [1891].

und fügte Salzsäure hinzu, wobei eine weisse Emulsion ausfiel, die sich in kleine, seidenglänzende Nadelchen verwandelte und aus der entsprechenden *m*-Cyanbenzylphthalaminsäure,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}$ , bestand.

0.1252 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 768 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. N 10.00. Gef. N 9.97.

Die *m*-Cyanbenzylphthalaminsäure löst sich leicht in Ammoniak und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Aether, Ligroin und kaltem Wasser, und schmilzt bei 175° unter Schäumen und Rückbildung von *m*-Cyanbenzylphthalimid.

Dampft man ihre Lösung in kochendem Wasser auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit kaltem Wasser auf, so bleibt 1 g *m*-Cyanbenzylphthalimid (auf 5 g angewandter Säure) ungelöst. Das Filtrat liefert mit Kali eine weisse Emulsion, die sich in Aether löst. Es hinterlässt beim Verdunsten ein bräunliches, basisches Oel, das Kohlensäure anzieht und mit Wasser mischbar ist. Die Base ist das *m*-Cyanbenzylamin, wie aus den Analysen der folgenden Salze hervorgeht.

*m*-Cyanbenzylamin-Chlorhydrat,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ , aus Alkohol in Nadelsternen krystallisirend, hat den Schmp. 221–222°.

0.1252 g Sbst.: 0.1069 g Ag Cl.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 21.04. Gef. Cl 21.11.

Das Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , fällt in schönen, hellgelben, glänzenden Nadeln aus, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen.

0.1138 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 755 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_7 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. N 18.92. Gef. N 18.96.

Das Chloroplatinat,  $(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , krystallisirt aus viel Wasser in goldgelben, sechseckigen Prismen vom Schmp. 240°.

0.1005 g Sbst.: 0.0288 g Pt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$ . Ber. Pt 28.93. Gef. Pt 28.66.

Das Oxalat,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , weisse Nadelchen, schmilzt bei 196.5° unter Schäumen.

0.1440 g Sbst.: 0.2856 g  $\text{CO}_2$ , 0.0618 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ . Ber. C 54.05, H 4.50.

Gef. » 54.09, » 4.77.

Unter dem Einfluss des kochenden Wassers ist demnach *m*-Cyanbenzylphthalaminsäure theilweise zu *m*-Cyanbenzylamin und Phtalsäure hydrolysiert worden, die sich theils zu einem leicht löslichen Salz vereinigen, theils unter Wasserabspaltung in *m*-Cyanbenzylphthalimid zurückverwandelt werden.

Die im Vorigen geschilderte Abscheidung des Amins aus dem entsprechenden Phthalimidderivat vollzieht sich also in der Weise, dass das Imid durch Einwirkung von alkoholischem Kali zuerst

in die Phtalaminsäure verwandelt und Letztere durch kochendes Wasser gespalten wird. Dieses Verfahren wird dem älteren, welches in der Behandlung des Imids mit Salzsäure bei 100° oder höherer Temperatur besteht, stets dann vorzuziehen sein, wenn das zu erwartende Amin Substituenten enthält, die durch die heisse Salzsäure verändert werden würden.

Ein derartiges Amin ist z. B. das vorliegende *m*-Cyanbenzylamin, welches bisher noch unbekannt war<sup>1)</sup>.

Einen ähnlichen Weg haben übrigens schon Gabriel und Landsberger<sup>2)</sup> eingeschlagen, indem sie *o*-Cyanbenzylphthalimid allerdings mit 2 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge kochten und dabei direct *o*-Cyanbenzylamin erhielten, ohne das Zwischenproduct, die *o*-Cyanbenzylphthalaminsäure, zu fassen.

## 2. Di-*m*-cyanbenzyl-amin.

6 g *m*-Cyanbenzylchlorid lösten sich in 60 ccm 10-procentigem, alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und zeitweiligem Schütteln in einigen Stunden auf. Nach ungefähr 8 Tagen schied sich Salmiak ab. Als seine Menge nicht mehr zunahm, wurde die Mutterlauge abfiltrirt und liess nun in 8 Tagen farblose, würfelähnliche Kryställchen (0.5 g) vom Schmp. 118—119° (A) fallen.

Nach 4 Wochen wurde die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein schwach röthlicher Kleister, der mit verdünnter Salzsäure versetzt und von geringen Mengen unveränderten *m*-Cyanbenzylchlorids mit Wasserdampf befreit wurde. Der nach Eindampfen der wässrigen Lösung verbliebene Krystallbrei wurde auf Thon gestrichen und ergab, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, weisse, zu Bündeln geordnete Prismen und Stäbchen

<sup>1)</sup> Auf gleichem Wege habe ich die ebenfalls noch unbekanntes, entsprechenden Paraverbindungen herstellen können, nämlich *p*-Cyanbenzylphthalaminsäure, ein feinblättriger, perlmutterglänzender Körper, welcher bei 192° unter Schäumen und Rückbildung des Imids schmilzt.

0.1285 g Sbst.: 11.7 ccm N (29°, 764 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ . Ber. N 10.00. Gef. N 9.99.

*p*-Cyanbenzylamin, ein basisches Oel, dessen Chlorhydrat,  $C_8H_8N_2.HCl$ , aus absolutem Alkohol in weissen, länglich rhombischen, glimmerartig glänzenden Blättchen vom Schmp. 274° anschießt.

0.1448 g Sbst.: 0.1249 g AgCl.

$C_8H_9N_2Cl$ . Ber. Cl 21.04. Gef. Cl 21.33.

Das Pikrat bildet schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 218°. Das Chloroplatinat fällt in rothgelben Krystallen aus und schmilzt bei 250° unter Schäumen.

0.1138 g Sbst.: 0.0330 g Pt.

$C_{16}H_{18}N_4Cl_6Pt$ . Ber. Pt 28.93. Gef. Pt 29.00.

<sup>2)</sup> Gabriel und Landsberger, diese Berichte 31, 2738 [1898].

(4.8 g), die bei 110° getrocknet den Schmp. 234—235° zeigten und aus *m*-Dicyanbenzylaminchlorhydrat,  $(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ , bestanden.

0.1228 g Sbst.: 16.3 ccm N (26°, 753.5 mm). — 0.1264 g Sbst.: 0.0659 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$ . Ber. N 14.81, Cl 12.51.

Gef. » 14.61, » 12.89.

Das Chloroplatinat,  $[(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})_2\text{HN} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ , gelbe Nadelchen, wird bei 110° pflirschfarben und schmilzt bei 231° unter Schäumen.

0.1332 g Sbst.: 0.0292 g Pt.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Pt}$ . Ber. Pt 21.57. Gef. Pt 21.92.

Das Chloraurat,  $(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})_2\text{HN} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , bildet goldgelbe, wasserunlösliche Nadelchen, die bei 209° schmelzen.

0.1709 g Sbst.: 0.0577 g Au.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}_4\text{Au}$ . Ber. Au 33.56. Gef. Au 33.76.

Das Pikrat,  $\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , gelbe, glänzende, rhombische Prismen und Stäbchen, schmilzt bei 170°.

0.1292 g Sbst.: 20.5 ccm N (25°, 753 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_7$ . Ber. N 17.65. Gef. N 17.53.

Das Chromat,  $[(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})_2\text{NH}]_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , gelbe Nadelchen, wird am Licht dunkelbraun. Bei 140° wird es noch dunkler und zersetzt sich oberhalb 250° unter Grünfärbung.

0.0669 g Sbst.: 0.0141 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_7\text{Cr}_2$ . Ber. Cr 14.61. Gef. Cr 14.43.

Schneller und ebenso reichlich lässt sich salzsaures *m*-Dicyanbenzylamin bereiten, indem man 2 g *m*-Cyanbenzylchlorid mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak (10-procentige Lösung) im Einschlussrohr 10 Stunden auf 100° erhitzt; die Flüssigkeit wird vom Salmiak abgesaugt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit sehr wenig verdünnter Salzsäure angerührt und die dabei krystallinisch erstarrte Masse nach dem Trocknen auf Thon aus absolutem Alkohol umkrystallisiert (Ausbeute: 1.5 g).

Die freie secundäre Base ist ein Oel; sie erstarrt im Exsiccator allmählich zu einer strahlig-krystallinischen Masse; diese giebt aus wässrigem Alkohol verfilzte Nadelchen vom Schmp. 54°, welche sich schwer in heissem Wasser, leicht in den üblichen Mitteln lösen.

3. Tri-*m*-cyanbenzylamin,  $(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_3\text{N}$ , liegt in dem oben erwähnten Nebenproduct (A) vom Schmp. 118—119° vor.

Da seine Menge nur sehr gering war, stellte ich grössere Mengen auf folgendem Wege her.

Es wurden 4 g *m*-Dicyanbenzylamin mit 2.5 g *m*-Cyanbenzylchlorid im Einschlussrohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Den Rohrinhalt, einen weissen Brei, extrahirte man mit warmem Aether, wobei salzsaures *m*-Dicyanbenzylamin (nach dem Reinigen 2.2 g) hinterblieb, während die tertiäre Base in Lösung ging und beim Verdunsten in rhombischen Tafeln (Schmp. 118—119°; ca. 1 g) anschoss.

0.1348 g Sbst.: 0.3913 g CO<sub>2</sub>, 0.0658 g H<sub>2</sub>O. — 0.1030 g Sbst.: 14.1 ccm N (27°, 760 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 79.56, H 4.97, N 15.47.

Gef. » 79.17, » 5.42, » 15.11.

*m*-Tricyanbenzylamin wird aus seiner salzsauren Lösung mit Wasser wieder abgeschieden. Es ist nicht in Wasser und Ligroin, schwer in Alkohol, Aether und Holzgeist, leicht in Essigester, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol, äusserst leicht in Chloroform und Aceton löslich.

Die Verseifung der Cyangruppen vollzieht sich, wenn man 1 g *m*-Tribenzylamin mit 6 ccm rauchender Salzsäure im Einschlussrohr 4½ Stunden auf 120—130° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine weisse Krystallmasse, wurde abgesogen, mit Wasser von Salmiak befreit, in Ammoniak gelöst, durch Salzsäure gefällt und aus wenig Methylalkohol in mikroskopischen Nadelchen gewonnen, die bei 245° sintern und bei 248—249° unter Braunfärbung schmelzen.

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, garnicht oder nur spurenweise in den anderen üblichen Mitteln und besteht, wie die Analyse eines Silbersalzes (weisse Fällung) zeigt, offenbar aus der Tribenzylamin-*m*-tricarbonsäure, N(CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>.

0.1298 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0568 g Ag.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>NAg. Ber. Ag 43.78. Gef. Ag 43.76.

#### 4. *m*-Cyanbenzylrhodanid.

15.5 g *m*-Cyanbenzylchlorid werden mit einer Lösung von 10 g Rhodankalium in 200 g 95-procentigem Alkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 1½—2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nun giesst man das Ganze in ca. 1 L Wasser. Es fällt eine weisse Emulsion aus, die sich zu Boden senkt, aus wenig Alkohol in Blättchen oder rhombischen Tafeln und Stäbchen vom Schmp. 55° anschiesst und aus *m*-Cyanbenzylrhodanid besteht.

0.1609 g Sbst.: 0.3677 g CO<sub>2</sub>, 0.0529 g H<sub>2</sub>O. — Nach Kjeldahl: 0.1510 g Sbst.: 17.5 ccm 1/10-n.-Schwefelsäure.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 62.07, H 3.45, N 16.09.

Gef. » 62.32, » 3.65, » 16.23.

Die Substanz reizt äusserst heftig zum Niesen; auf empfindliche Stellen der Haut gebracht, ruft sie starkes Brennen hervor.

Verseifung des *m*-Cyanbenzylrhodanids.

Während Gabriel und Day<sup>1)</sup> das *o*-Cyanbenzylrhodanid durch Vitriolöl reichlich in *o*-Cyanbenzylmercaptan überführen konnten, habe ich aus der *m*-Verbindung auf gleichem Wege nur Spuren eines Oels erhalten, das mit dem weiter unten beschriebenen Mercaptan anscheinend identisch ist.

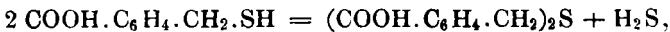
Auch die Einwirkung der Salzsäure führte nicht zum Mercaptan und ergab wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, je nach den Bedingungen verschiedene Producte.

1. Kocht man 4 g *m*-Cyanbenzylrhodanid mit 400 ccm rauchender Salzsäure 2—3 Stunden am Rückflusskühler, so entweicht Schwefelwasserstoff, und es verwandeln sich die in der Flüssigkeit schwimmenden Oeltropfen des Rhodanids allmählich in weisse Krystallklümpchen. Letztere lösen sich in Ammoniak, werden durch Salzsäure wieder gefällt und ergeben aus Alkohol oder Essigester seidenglänzende Nadelbüschel vom Schmp. 197° (2 g). Sie sind nicht in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol und Chloroform, schwer in Aether, Toluol, Essigester und kochendem Wasser, leicht in Aceton, Methylalkohol und Alkohol löslich.

0.1326 g Sbst.: 0.3112 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O. — 0.1740 g Sbst.: 0.1396 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1379 g Sbst.: 0.3193 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 63.58, H 4.64, S 10.60.  
Gef. » 64.01, 63.15, » 5.02, 4.80 » 11.04.

Der Körper ist folglich nach der Gleichung:



also als

Benzylsulfid-*m*-dicarbonsäure

zu bezeichnen.

• Das Silbersalz, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>SAg<sub>2</sub>, der Säure ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der am Licht schnell violett wird.

0.1420 g Sbst.: 0.0587 g Ag. — 0.1794 g Sbst.: 0.0744 g Ag.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>SAg<sub>2</sub>. Ber. Ag 41.86. Gef. Ag 41.34, 41.47.

2. 2 g Cyanbenzylrhodanid wurden mit 12 ccm rauchender Salzsäure im Schiessrohr 3 Stunden auf 170° erhitzt. Es war reichlich Schwefelwasserstoff entstanden. Die festen Antheile liessen, mit Wasser gewaschen, chocoladenbraune Körner zurück; diese wurden in Ammoniak gelöst. Salzsäure schied aus der Lösung ein gelbliches Gerinnsel ab, das aus wässrigem Alkohol oder Eisessig 0.6 g weisse Nadelchen vom Schmp. 200—202° lieferte. Sie erwiesen sich als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2479 [1890].

Benzyldisulfid-*m*-dicarbonsäure,  $(\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}_2$ .

0.1332 g Sbst.: 0.2811 g  $\text{CO}_2$ , 0.0512 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1474 g Sbst.: 0.1997 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ . Ber. C 57.48, H 4.19, N 19.16.

Gef. » 57.56, » 4.27, » 18.64.

Das Silbersalz der Säure wurde als weisser, flockiger, am Licht bald violett werdender Niederschlag erhalten:

0.1448 g Sbst. (bei  $120^\circ$  getrocknet): 0.0582 g Ag.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ag}_2$ . Ber. Ag 39.42. Gef. Ag 40.19.

Da die Bildung eines Disulfids aus dem Rhodanid im Hinblick auf das Verhalten des *p*-Rhodanids<sup>1)</sup>, welches ein Monosulfid geliefert hatte, nicht zu erwarten war, so schien es zweckmässig, das Disulfid zum Vergleich auf anderem Wege darzustellen. Hierfür eignete sich die von Cassirer<sup>2)</sup> aufgefundene Reaction, welcher zeigte, dass *o*-Nitrobenzylrhodanid bei Gegenwart von Ammoniak durch Schwefelwasserstoff in *o*-Nitrobenzyldisulfid übergeht.

#### 5. *m*-Cyanbenzylsulfid.

Leitet man in eine kalte Lösung von *m*-Cyanbenzylrhodanid in alkoholischem Ammoniak 1 Stunde Schwefelwasserstoff ein, verjagt dann einen Theil des Alkohols und stellt die Flüssigkeit auf Eis, so fallen weisse, radial geordnete Nadeln und Spiesse aus, die an der Luft sich allmählich gelblich färben, bei  $116-117^\circ$  schmelzen und wie erwartet aus *m*-Cyanbenzylsulfid,  $(\text{CN} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{S})_2$ , bestehen.

0.1286 g Sbst.: 0.3040 g  $\text{CO}_2$ , 0.0524 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1008 g Sbst.: 8.2 ccm N ( $18^\circ$ , 767 mm). — 0.1344 g Sbst.: 0.2147 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ . Ber. C 64.86, H 4.05, N 9.46, S 21.63

Gef. » 64.47, » 4.53, » 9.49, » 21.97.

Die Substanz ist nicht in Wasser und Ligroin, wenig in Aether, dagegen in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der Theorie.

Durch Kochen mit rauchender Salzsäure wird das Disulfid zu einer Säure verseift, welche mit der vorbeschriebenen Benzylsulfid-*m*-dicarbonsäure übereinstimmt.

Um die Reihe dieser Schwefelverbindungen zu vervollständigen, wurden aus dem *m*-Cyanbenzylchlorid noch das Sulfid und Mercaptan dargestellt.

#### 6. *m*-Cyanbenzylsulfid

entsteht, wenn man 5 g *m*-Cyanbenzylchlorid in kaltem Alkohol mit je 12 ccm  $2\frac{1}{2}$ -fach normalem alkoholischem Kaliumsulfid versetzt und

<sup>1)</sup> N. Moses, diese Berichte 33, 2623 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3028 [1892].

nach  $\frac{1}{2}$  Stunde in viel Wasser giesst. Es entsteht eine Emulsion, die bald in einen flockigen, gelben Niederschlag übergeht und nach mehrmaligem Umkrystallisiren weisse, fächer- und sternchen-förmig geordnete Prismen und Stäbchen (2.5 g) vom Schmp.  $99.5^{\circ}$ , ergibt:

0.1310 g Sbst.: 0.3486 g  $\text{CO}_2$ , 0.0607 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1148 g Sbst.: 10.6 ccm N ( $23^{\circ}$ , 760 mm). — 0.1139 g Sbst.: 10.5 ccm N ( $23^{\circ}$ , 765 mm). — 0.1090 g Sbst.: 0.0989 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 72.73, H 4.55, N 10.61, S 12.12.  
Gef. » 72.58, » 5.15, » 10.41, 10.46, » 12.48.

Der Körper ist folglich

*m*-Cyanbenzylsulfid,  $(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$ .

Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, in siedendem Wasser nur schwer löslich.

Mit fast gleicher Ausbeute lässt sich das *m*-Cyanbenzylsulfid übrigens auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalisch-alkoholische Lösung des *m*-Cyanbenzylchlorids darstellen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf  $100^{\circ}$  geht das *m*-Cyanbenzylsulfid in die oben beschriebene Benzylsulfid-*m*-carbonsäure vom Schmp.  $197^{\circ}$  über und wird mit Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) bei  $150^{\circ}$  nahezu quantitativ zu Isophtalsäure oxydirt.

#### 7. *m*-Cyanbenzylmercaptan.

Versetzt man eine Lösung von 5 g Chlorid in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur mit 12 ccm  $2\frac{1}{2}$ -fach normalem Kaliumsulfhydrat, so fällt bald Kaliumchlorid aus. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wird das Ganze in viel Wasser gegossen und die entstandene Emulsion sofort mit Aether extrahirt. Der abgehobenen Aetherschicht entzieht man das Mercaptan durch verdünnte Natronlauge, während im Aether neben Verunreinigungen etwa 2 g *m*-Cyanbenzylsulfid, Schmp.  $99.5^{\circ}$ , gelöst bleiben.

In der alkalischen Schicht erzeugt verdünnte Salzsäure oder Salmiak eine weisse Emulsion, aus der Aether ein dunkelgelbes Oel (1 g) von ziemlich unangenehmem, an Kresse erinnerndem Geruch auszieht. Es ist nicht mit Wasser, leicht mit Aether und Alkohol mischbar. Löslich in Alkalien, giebt es in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat einen gelben, mit Sublimat einen weissen, flockigen Niederschlag, ist also nach Verhalten und der folgenden Analyse

*m*-Cyanbenzylmercaptan,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ .

0.1524 g Sbst.: 0.3586 g  $\text{CO}_2$ , 0.0718 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2496 g Sbst.: 19.9 ccm N ( $20^{\circ}$ , 751 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$ . Ber. C 64.43, H 4.70, N 9.40.  
Gef. » 64.17, » 5.23, » 9.01.



Es erstarrt in einer Kältemischung zu gelben Krystallkugeln vom Schmp. 24—25° und zersetzt sich bei ca. 180° unter Aufschäumen.

Es geht an der Luft allmählich, durch Jodtinctur sofort in das Disulfid vom Schmp. 116—117° über.

### 8. Nitrirung des *m*-Cyanbenzylchlorids.

Eine stark gekühlte Lösung von 7.5 g *m*-Cyanbenzylchlorid in 90 ccm concentrirter Schwefelsäure wird unter Schütteln mit 5.4 g feingepulvertem Kaliumnitrat versetzt, wobei man die Temperatur nicht über + 5° steigen lässt; nachdem die Lösung 1/2 Stunde gestanden hat, wird sie auf Eisstücke gegossen. Die hellgelbe Emulsion geht meistens schon nach 1—2 Stunden in eine bräunliche Krystallmasse über, die man schnell mit Eiswasser wäscht. Aus Alkohol krystallisirt sie in bräunlichgelben kleinen Blättchen und Nadeln (4 g) vom Schmp. 59—60°; sie löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser und in Ligroin, und ruft, auf die Haut gebracht, heftiges Brennen und starke Röthung hervor. Der Körper ist die Mononitroverbindung, und zwar, wie die folgenden Versuche zeigen, das

*p*-Nitro-*m*-cyanbenzylchlorid,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ <sup>1)</sup>.

0.1252 g Sbst.: 0.2240 g CO<sub>2</sub>, 0.0326 g H<sub>2</sub>O. — 0.1130 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 760 mm). — 0.1476 g Sbst.: 0.1090 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 48.86, H 2.54, N 14.25, Cl 18.07.

Gef. » 48.80, » 2.89, » 14.17, » 18.26.

Um die Constitution des Mononitrokörpers aufzuklären, reducirte ich ihn zunächst zur Amidoverbindung, wobei er gleichzeitig das Halogen verlor.

In einem heissen Gemisch von 50 ccm rauchender Salzsäure und 15 g granulirtem Zinn wurden 2 g des Nitrokörpers unter stetem Schwenken gelöst. Man liess das Gemenge so lange sieden, bis die Flüssigkeit nur noch eine sehr schwache Gelbfärbung zeigte.

Nach völligem Erkalten goss man die mit Wasser verdünnte Lösung vom überschüssigen Zinn ab und liess sie aus einem Tropftrichter sehr langsam in 500 ccm sehr stark gekühlter, ca. 20-procentiger Natronlauge einfließen<sup>2)</sup>, die durch eine Turbine lebhaft bewegt

<sup>1)</sup> Das aus diesem Chlorid durch Erwärmen mit Anilin erhaltliche *p*-Nitro-*m*-Cyanbenzylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CN})(\text{NO}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Blättchen vom Schmp. 135°:

0.1178 g Sbst.: 17.5 ccm N (23°, 760.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 16.60. Gef. N 16.75.

<sup>2)</sup> Vergl. Thiele und Dimroth, Ann. d. Chem. 305, 116—117, die ebenfalls nur auf diesem Wege die Bildung einer organischen Zinnverbindung vermieden.

wurde. Aetherte man nunmehr das Gemenge aus, so hinterliess das Extract beim Verdampfen eine rothgelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig erstarrte und durch Umkrystallisiren aus Ligroïn weisse, glänzende Nadelchen und Blättchen vom Schmp. 60—61° (1 g) lieferte. Der Körper löste sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und Toluol, etwas schwerer in Ligroïn, leicht in allen übrigen Lösungsmitteln; er ist



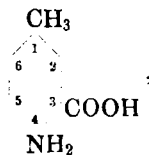
0.1544 g Sbst.: 0.4108 g CO<sub>2</sub>, 0.0858 g H<sub>2</sub>O. — 0.1066 g Sbst.: 20 ccm N (25°, 764 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.73, H 6.06, N 21.21.

Gef. » 72.56, » 6.17, » 21.05.

Zur Ueberführung in die entsprechende Carbonsäure wurde 1 g reines Amino-*m*-Cyantoluol mit 10 ccm rauchender Salzsäure im Schiessrohr 10 Stunden auf 100° erhitzt. Die entstandenen langen Nadeln, das Chlorhydrat der Amidosäure, wurden auf Thon getrocknet, in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit essigsäurem Kalium verrührt. Nach kurzer Zeit schied sich ein weisser Krystallbrei ab, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde und, aus Alkohol umkrystallisirt, eine Amino-*m*-toluylsäure in laugen, dünnen Blättchen vom Schmp. 172.5° ergab.

Die Eigenschaften der Säure, vor allem ihr Schmelzpunkt, deuten nun darauf hin, dass sie identisch ist mit der *p*- (oder 4-)Amino-*m*-toluylsäure (*p*-Methylantranilsäure)



die nach Jacobsen<sup>1)</sup>, sowie Panaotovic<sup>2)</sup> bei 172° schmilzt.

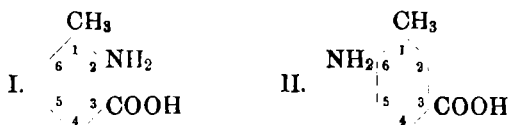
Nach Panaotovic soll das salzsaure Salz der Säure allerdings »farblose, an der Luft sich röthende, kurze, rhombische Prismen vom Schmp. 207°« darstellen. Ich erhielt es dagegen in farblosen, spiessförmigen Nadeln, die nach vorherigem Sintern schon bei 200—201° unter Schäumen und Braunfärbung schmolzen.

Ich wollte nun dem Einwand begegnen, dass die wenn auch geringe Schmelzpunktsdifferenz des Chlorhydrats auf Verschiedenheit der zu Grunde liegenden Amidotoluylsäuren zurückzuführen sei und stellte folgende Ueberlegung an:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2354 [1881].

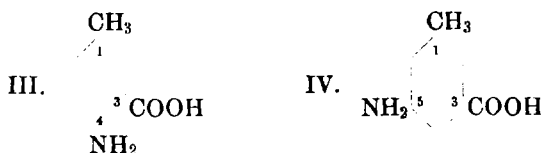
<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 62.

Von den 4 möglichen Stellungen, welche die Amidogruppe in dem vorliegenden *m*-Toluylsäurederivat (das ja aus einem Nitroderivat des *m*-Cyanbenzylchlorids stammt) einnehmen konnte, liessen sich zwei, nämlich



d. h. 2-Amido-*m*-toluylsäure (Schmp. 132°) und 6-Amino-*m*-toluylsäure (Schmp. 167°) von vornherein im Hinblick auf den Schmelzpunkt ausschliessen.

Es blieb nun ausser der Constitution der 4-Amino-*m*-toluylsäure (III), die durch die beschriebene Vergleichung äusserst wahrscheinlich gemacht war, nur noch die Möglichkeit übrig, dass ich hier die bisher unbekannte 5-Amino-*m*-toluylsäure (IV) in Händen hatte.

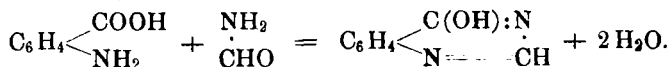


Die Entscheidung zwischen III und IV liess sich folgendermaassen treffen.

Lag die Säure III, d. h. die 4-Amino-*m*-toluylsäure = *p*-Methylanthranilsäure vor, so musste sie Condensationen eingehen, die für *o*-Amidocarbonsäuren charakteristisch sind, also mit einer *m*-Amidosäure (einer solchen entspricht Formel IV) nicht ausgeführt werden können.

Eine derartige »*o*-Condensation« konnte nun, wie aus Folgendem ersichtlich, thatsächlich ausgeführt werden, sodass die Formel III zutrifft.

Niementowski<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass beim Erhitzen von *o*-Aminosäuren mit Säureamiden Oxychinazolin-Derivate entstehen; so bildet sich z. B. 4-Oxychinazolin nach folgender Gleichung:



Formamid ist für solche Condensationen besonders geeignet.

0.5 g der in Rede stehenden Amino-*m*-toluylsäure wurden daher mit ca. 0.25 g Formamid im Glycerinbade auf 120–130° erhitzt. Die Masse verflüssigte sich und wurde dann allmählich innerhalb zwei

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 564–572 und diese Berichte 28, Ref. 782 [1895].

Stunden wieder fest. Die Schmelze wusch ich mit Wasser und krystallisirte sie aus Alkohol um. Der Körper stellte kleine, weisse, verfilzte Nadelchen dar, die bei 251° schmolzen, sich leicht in Eisessig, Aceton, warmem Essigester, Alkohol und heissem Wasser, sowie in Säuren und Alkalien, schwerer in Chloroform löste.

0.1043 g Sbst.: 16.3 ccm N (21°, 756 mm).

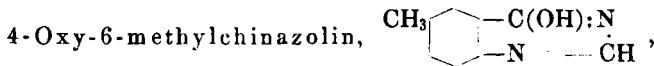
$C_9H_8ON_2$ . Ber. N 17.50. Gef. N 17.69.

Das Chloroplatinat,  $(C_9H_8ON_2)_2H_2PtCl_6$ , eine krystallinische Fällung, schmilzt bei ca. 290° unter Schäumen zusammen:

0.0924 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0240 g Pt.

$C_{18}H_{16}O_2N_4PtCl_6$ . Ber. Pt 26.61. Gef. Pt 25.97.

Die neue Base ist demnach analog dem 4-Oxychinazolin entstanden, also als



zu bezeichnen.

### 505. Arthur Rosenheim und Wilhelm Stellmann: Ueber die Pentahalogenide des Antimons und ihre Doppelverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Im Verlaufe einer grösseren Untersuchung des Einen von uns über die Doppelsalze und Molekularverbindungen der Halogenide von Elementen von sehr geringer Elektroaffinität<sup>1)</sup>, die erst später im Zusammenhang ganz veröffentlicht werden soll, haben wir die Pentahalogenverbindungen des Antimons studirt. Zwei kürzlich erschienene Arbeiten, nämlich die Untersuchung von Weinland und Schlegelmilch über Doppelsalze des Antimonpentachlorides<sup>2)</sup>, sowie die Aufsehen erregende Mittheilung von Baeyer und Villiger über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs<sup>3)</sup>, nöthigen uns jedoch, schon jetzt einige Resultate dieses Theiles unserer Versuchsreihen zu veröffentlichen.

Von Doppelsalzen der Antimonpentahalogenide war bis zum Beginne der vorliegenden Arbeit ausser den Doppelfluoriden Marignac's nur eine von Setterberg<sup>4)</sup> beschriebene Cäsiumverbindung  $CsSbCl_6$  bekannt. Die jüngst von Weinland und Schlegelmilch erhaltenen Doppelsalze zeigen eine wesentlich complicirtere Zusammensetzung.

<sup>1)</sup> Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 453.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2631 [1901]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2679 [1901].

<sup>4)</sup> Oefversigt. K. Vetensk. Akad. Förhandl. [1882] 23.