

# 110. W. Brömmel: Ueber das verschiedene Verhalten isomerer cyanirter aromatischer Säuren und über die Verbindungen der Nitrile mit Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

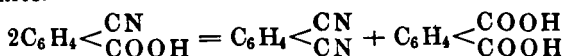
Je 3 g des scharf getrockneten Calciumsalzes der Metacyanbenzoesäure wurden der trockenen Destillation unterworfen. Ausser Benzonitril ging ein Oel über, welches bald krystallinisch erstarrte. Es wurde abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirte in feinen Nadeln, welche bei 157.5° C schmolzen. Es war in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol, sowie in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Wasser nicht löslich. Die Stickstoffbestimmung bestätigt, dass es Metadicyanbenzol war.

0.1040 g Substanz gaben 19.9 ccm feuchten Stickstoff bei 19° C und 742 mm Druck entsprechend 21.47 pCt.

Ber. für  $C_6H_4(CN)_2$   
N 21.87

Gefunden  
21.47 pCt.

Es haben sich also zwei Moleküle Metacyanbenzoesäure derart umgesetzt, dass einerseits Isophtalsäure entstand, welche an Kalk gebunden und in der Hitze zersetzt wurde, andererseits Metadicyanbenzol überdestillirte.

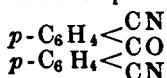


Die Verseifung des auf diese Art erhaltenen Metadicyanbenzols ergab Isophtalsäure, kenntlich an ihrem Schmelzpunkt (über 300° C) und an dem in Wasser sehr leicht löslichen Baryumsalze.

Einen total andern Verlauf nimmt die

## Trockene Destillation des Calciumsalzes der Paracyanbenzoesäure.

Je 3 g des Calciumsalzes der Paracyanbenzoesäure wurden der trockenen Destillation unterworfen. Ausser Benzonitril ging ein Keton über, welches auf Thon abgepresst, mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es liess sich unzersetzt sublimiren und hatte den Schmelzpunkt 204.5° C. Es war in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Petroläther und viel heissem Wasser etwas löslich und krystallisirte in Warzen. Es ist Paradicyanbenzophenon.



0.1058 g Substanz gaben 0.2997 g Kohlensäure entsprechend 77.31 pCt. Kohlenstoff und 0.0374 g Wasser entsprechend 3.83 pCt. Wasserstoff.

0.0603 g Substanz gaben 6.15 ccm feuchten Stickstoff bei 760 mm Druck und 13° C. entsprechend 12.04 pCt.

Berechnet		Gefunden
für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 < \text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_4 < \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_4 < \text{CN} \end{array}$	
C	77.59	77.31 pCt.
H	3.45	3.83 „
N	12.07	12.04 „

### Tri-Phenylhydrazid des Ketons.

Zur näheren Charakterisirung des Ketons wurde das Phenylhydrazid dargestellt. Eine abgewogene Menge Paradicyanbenzophenon wurde mit überschüssigem salzsauren Phenylhydrazin und Natriumacetat zwei Tage auf dem Wasserbade digerirt. Das erhaltene Product wurde aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildete Warzen, hatte den Schmelzpunkt 212° C. und war in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Petroläther und viel heissem Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen sublimirte das Keton, kenntlich an seinem Schmelzpunkt 204.5° C., unzersetzt. Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass sich mit einem Molekül Paradicyanbenzophenon drei Moleküle Phenylhydrazin verbunden hatten.

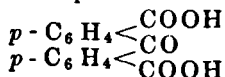
0.0645 g Substanz gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 10° C. und 751 mm Druck entsprechend 20.55 pCt.

Berechnet		Gefunden
für	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 < \text{C} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 < \text{C} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 < \text{C} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
N	20.82	20.55 pCt.

Da die Addition von Phenylhydrazin an Nitrile noch nicht beobachtet ist, hatte ich zunächst nur Addition von 1 Molekül Phenylhydrazin erwartet. Um nun zu sehen, ob sich auch andere Nitrile mit Phenylhydrazin verbinden, habe ich Benzonitril mit der Base behandelt und gefunden, dass sich, allerdings schwieriger, eine feste Verbindung bildet, welche noch näher untersucht werden soll.

Sonach verbinden sich gewisse Nitrile — wie nach Tiemann mit Hydroxylamin — auch mit dem stets analog wirkenden Hydrazin.

### Benzophenonparadicarbonsäure,



Das Paradicyanbenzophenon wurde mit alkoholischer Kalilauge ziemlich leicht zum Kaliumsalze einer Benzophenonparadicarbonsäure

verseift, welches sich aus der Lösung krystallinisch ausschied. Die Säure, mit Salzsäure abgeschieden, zeigte auffallende Aehnlichkeit mit der Terephtalsäure. Bei höherer Temperatur sublimirte sie, ohne vorher zu schmelzen, in Alkohol war sie schwer, in Benzol und Aether sehr schwer löslich. In ungefähr 50000 Theilen heissen Wassers löste sie sich und krystallisirte aus der wässerigen Lösung in mikroskopischen Nadelchen, welche zum Theil sternförmig gruppirte waren. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes gab mit Eisenchloridlösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Chlorbaryum- und Chlorcalciumlösung weisse Fällungen, mit Kupferlösung einen hellblauen, mit Cobaltlösung einen hellrosa Niederschlag, mit Blei-, Chrom-, Zink-, Mangan- und Nickellösung gab sie keine Fällungen.

0.1131 g Substanz gaben 0.2760 g Kohlensäure und 0.0402 g Wasser entsprechend 66.31 und 3.95 pCt.

Ber. für $C_{15}H_{10}O_5$	Gefunden
66.67	66.31 pCt.
3.70	3.95 »

**Silbersalz.** Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wurde das Silbersalz mit Silbernitratlösung ausgefällt. In Wasser ist das Salz unlöslich. Die Silberbestimmungen gaben Zahlen, welche auf ein basisches Salz der Säure gut stimmten.

I. 0.1005 g Silbersalz gaben 0.0608 g metallisches Silber entsprechend 60.49 pCt.

II. 0.0984 g Silbersalz gaben 0.0594 g metallisches Silber entsprechend 60.37 pCt.

Ber. für $C_{15}H_8O_5Ag_2 + Ag_2O$	Gefunden
Ag 60.33	60.49 60.37 pCt.

Um mich zu überzeugen, ob das so abnorm zusammengesetzte Silbersalz ganz rein war, wurde es zunächst durch Digeriren mit überschüssigem Jodmethyl in den Methylester übergeführt. Dieser war in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, sowie in Aether ziemlich leicht, in Wasser unlöslich. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirte er in schönen grossen Nadeln, welche constant bei  $138^{\circ}C$ . schmolzen. Auch dieser Ester gleicht dem Terephtalsäuremethylester ausserordentlich.

Der durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Ester wurde mit ganz reiner Natronlauge verseift, die gebildete Säure ausgefällt und aus ihr, wie oben beschrieben, das Silbersalz bereitet. Die vollständigen Analysen ergaben wieder dieselben merkwürdigen Zahlen wie oben.

III. 0.1681 g Substanz gaben 0.1012 g metallisches Silber entsprechend 60.20 pCt.

Ber. für $C_{15}H_8O_5Ag_2 + AgO$		Gefunden		
		I.	II.	III.
Ag	60.33	60.49	60.37	60.20 pCt.
0.1340 g Substanz gaben 0.1493 g Kohlensäure entsprechend 25.02 pCt.				
und 0.0202 g Wasser entsprechend 1.49 pCt.				
Ber. für $C_{15}H_8O_5Ag_2 + Ag_2O$		Gefunden		
C	25.14	25.02 pCt.		
H	1.12	1.49 „		

Da die Benzophenonparadicarbonsäure und namentlich ihr Methyl-ester so grosse Aehnlichkeit mit der Terephtalsäure und deren Ester hatten, so wurden, um Täuschung ganz auszuschliessen, die analogen Versuche mit der letzteren ausgeführt. Zunächst wurde das Silbersalz aus reiner Terephtalsäure wie oben dargestellt und analysirt.

0.2070 g Substanz gaben 0.1178 g metallisches Silber entsprechend 56.62 pCt.

Ber. für $C_8H_4O_4Ag_2$		Gefunden
Ag	56.77	56.62 pCt.

Aus dem Silbersalze der Terephtalsäure wurde mit Jodmethyl der Methylester bereitet. Dieser krystallisirte in langen, flachen Prismen, während der Ester der Benzophenonparadicarbonsäure in langen Nadeln krystallisirte. Der Schmelzpunkt der beiden Ester wurde gleichzeitig an demselben Thermometer bestimmt. Letzterer schmolz scharf bei  $138^{\circ}C$ ., ersterer scharf bei  $140^{\circ}C$ . Diese Schmelzpunktdifferenz blieb auch nach dem Umkrystallisiren constant.

Merkwürdig ist es, dass die Meta- und die Para-Cyanbenzoëssäure sich bei der Destillation des Kalksalzes so durchaus verschieden verhalten. Während die Metasäure das Nitril der Isophtalsäure liefert, giebt die Paraverbindung ein dicyanirtes Benzophenon.

Aehnliche auffallende Verschiedenheiten von Meta- und Para-Phtalaldehyd werden von Herrn Münchmeyer im gleichen Hefte dieser Berichte beschrieben.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

### 111. W. Brömme: Ueber die Metacyanbenzoëssäure.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Traugott Sandmeyer stellte aus den Amidobenzoëssäuren mittelst der schönen nach ihm benannten Reaction die Cyanbenzoëssäuren dar<sup>1)</sup>, untersuchte dieselben aber nicht näher, da ihn zunächst nur die Umwandlung in Dicarbonsäuren interessirte. Auf Veranlassung des Herrn

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1496.