

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 Metacyanbenzoësäure wurden der trockenen Destillation unterworfen. Ausser Benzonitril ging ein Oel über, welches bald krystallinisch erstarrte. Es wurde abgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert. Es krystallisierte 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.

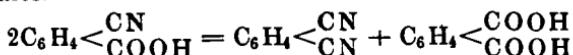
Ber. für $C_6H_4(CN)_2$

N 21.87

Gefunden

21.47 pCt.

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

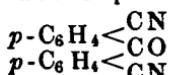


Die Verseifung des auf diese Art erhaltenen Metadicyanbenzols ergab Isophthalsäure, kenntlich an ihrem Schmelzpunkt (über 300° C) und an dem in Wasser sehr leicht löslichen Baryumsalze.

Einen total andern Verlauf nimmt die

Trockene Destillation des Calciumsalzes der Paracyanbenzoësäure.

Je 3 g des Calciumsalzes der Paracyanbenzoësäure wurden der trockenen Destillation unterworfen. Ausser Benzonitril ging ein Keton über, welches auf Thon abgepresst, mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisiert 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 krystallisierte 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 130° C. entsprechend 12.04 pCt.

Berechnet		Gefunden
für	$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO} \\ \text{CN} \end{matrix}$	
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 salzauren Phenylhydrazin und Natriumacetat zwei Tage auf dem Wasserbade digerirt. Das erhaltene Product wurde aus verdünntem heissem Alkohol umkristallisiert. 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.

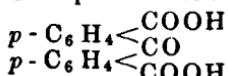
0.0645 g Substanz gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 10° C. und 751 mm Druck entsprechend 20.55 pCt.

Berechnet		Gefunden
für	$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{C} = \text{N} \cdot \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C} = \text{N} \cdot \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C} = \text{N} \cdot \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	
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 krystallisierte aus der wässerigen Lösung in mikroskopischen Nadelchen, welche zum Theil sternförmig gruppirt 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 ₈ O ₅ Ag ₂ + Ag ₂ O	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 krystallisierte er in schönen grossen Nadeln, welche constant bei 138° 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 $C_{15}H_8O_5Ag_2 + AgO$	I.	II.	III.	Gefunden
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 Terephthalsäure und deren Ester hatten, so wurden, um Täuschung ganz auszuschliessen, die analogen Versuche mit der letzteren ausgeführt. Zunächst wurde das Silbersalz aus reiner Terephthalsäure 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 Terephthalsäure wurde mit Jodmethyl der Methylester bereitet. Dieser krystallisierte in langen, flachen Prismen, während der Ester der Benzophenonparadicarbonsäure in langen Nadeln krystallisierte. Der Schmelzpunkt der beiden Ester wurde gleichzeitig an demselben Thermometer bestimmt. Letzterer schmolz scharf bei 138° C., ersterer scharf bei 140° C. Diese Schmelzpunktdifferenz blieb auch nach dem Umkristallisiren constant.

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

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

Göttingen. Universitätslaboratorium.

III. W. Brömm e: Ueber die Metacyanbenzoësäure.

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

Traugott Sandmeyer stellte aus den Amidobenzoësäuren mittelst der schönen nach ihm benannten Reaction die Cyanbenzoësäuren dar¹⁾, untersuchte dieselben aber nicht näher, da ihn zunächst nur die Umwandlung in Dicarbonsäuren interessirte. Auf Veranlassung des Herrn

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1496.