

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 dar¹⁾, untersuchte dieselben aber nicht näher, da ihn zunächst nur die Umwandlung in Dicarbonsäuren interessirte. Auf Veranlassung des Herrn

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1496.

Professor Victor Meyer habe ich die cyanirten Säuren einem näheren Studium unterworfen.

Silbersalz der *m*-Cyanbenzoësäure $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}^{\text{CN}}_{\text{COOAg}}$. Das Salz ist ein in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Silberbestimmung:

0.218 g Silbersalz gaben 0.1235 g Chlorsilber entsprechend 42.53 pCt. Silber.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}^{\text{CN}}_{\text{CO}_2}\text{Ag}$	Gefunden
Ag 42.52	42.53 pCt.

Das Baryumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}^{\text{CN}}_{\text{CO}_2})_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, erhielt ich durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat, Filtriren und Einengen der Lösung. Das auskrystallisirte schwach gelblich gefärbte Salz ward aus Wasser umkrystallisirt. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

0.2250 g an der Luft getrockneter Substanz gaben im Xylolbade 0.0282 g Wasser ab entsprechend 12.98 pCt.

Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}^{\text{CN}}_{\text{CO}_2})_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H ₂ O 12.76 pCt.	12.98 pCt.

Baryumbestimmung:

0.1958 g wasserfreies Salz gaben 0.1066 g Baryumsulfat entsprechend 31.87 pCt.

Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}^{\text{CN}}_{\text{CO}_2})_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba 31.93 pCt.	31.87 pCt.

Calciumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}^{\text{CN}}_{\text{CO}_2})_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Das Calciumsalz wurde durch Fällen einer concentrirten ammoniakalischen Lösung der Säure mit Calciumchlorid dargestellt. Das ausgeschiedene Salz wurde filtrirt, abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle waren sehr schwach gelblich gefärbt und in heissem Wasser leicht löslich. Das Salz krystallisirte mit drei Molekülen Wasser.

0.4672 g an der Luft getrockneter Substanz verloren im Xylolbade 0.0668 g Wasser entsprechend 14.29 pCt.

Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}^{\text{CN}}_{\text{CO}_2})_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H ₂ O 13.99	14.29 pCt.

0.3612 g wasserfreies Salz gaben 0.0560 g Calciumoxyd entsprechend 12.26 pCt.

Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}^{\text{CN}}_{\text{CO}_2})_2\text{Ca}$	Gefunden
Ca 12.05	12.26 pCt.

Zinksalz, $(C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CN \\ CO_2 \end{smallmatrix})_2 Zn$.

Weisser Niederschlag. Zur Analyse ward es bei 100° getrocknet.

0.1950 g wasserfreies Salz gaben 0.46 g Zinkoxyd entsprechend 18.92 pCt.

Ber. für $(C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CN \\ CO_2 \end{smallmatrix})_2 Zn$		Gefunden
Zn O	18.74	18.92 pCt.

Versuch zur Darstellung des Metacyanbenzoësäurechlorids.

Mittelst Phosphorpentachlorid erhält man ein bei ca. 260° unter starker Zersetzung siedendes Product. Der Körper ist chlorhaltig, konnte aber nicht rein erhalten werden.

Metacyanbenzoësäuremethylester.

Der Methylester wurde aus dem Silbersalze mit Jodmethyl bereitet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte den Schmelzpunkt 65° C., war in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

I. 0.2281 g Substanz gaben 17.8 ccm feuchten Stickstoff bei 733 mm Druck und 8° C. entsprechend 9.05 pCt.

II. 0.1509 g Substanz gaben 11.7 ccm feuchten Stickstoff bei 747 mm Druck und 21° C. entsprechend 8.67 pCt.

Ber. für $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CN \\ CO_2 CH_3 \end{smallmatrix}$		Gefunden	
		I.	II.
N	8.70	9.05	8.67 pCt.

Aethylester, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CN \\ CO_2 C_2H_5 \end{smallmatrix}$.

In gleicher Weise erhalten.

Er schmilzt scharf und constant bei 56° C., während Gustav Müller, welcher ihn auch dargestellt hat, den Schmelzpunkt bei 48° angiebt¹⁾. Er ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser kaum löslich.

I. 0.1512 g Substanz gaben 10.8 ccm feuchten Stickstoff bei 732 mm Druck und 9° C. entsprechend 8.32 pCt.

II. 0.1538 g Substanz gaben 11 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C. und 752 mm Druck entsprechend 8.01 pCt.

Ber. für $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CN \\ CO_2 C_2H_5 \end{smallmatrix}$		Gefunden	
		I.	II.
N	8.00	8.32	8.01 pCt.

Amid, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CN \\ CONH_2 \end{smallmatrix}$.

Die Ester der Metacyanbenzoësäure wurden mit alkoholischem Ammoniak in eine Röhre eingeschlossen und auf 100° C. längere Zeit

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1494.

erhitzt. Nach vollendeter Reaction wurde das Amid mit Wasser ausgefällt, mit Aether ausgeschüttelt und aus Aether umkrystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt über 300° C. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich.

0.1256 g Substanz gaben 20.2 ccm feuchten Stickstoff bei 5° C und 733 mm Druck, entsprechend 18.95 pCt.

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{smallmatrix}$

N 19.18

Gefunden

18.95 pCt.

Die Destillation des Calciumsalzes der Metacyanbenzoësäure mit Kalk lieferte Wasser und Benzonitril, das an seinem Geruche und durch Umwandlung in Benzoësäure (Schmelzpunkt 120°) erkannt wurde.

Versuche zur Nitrirung der *m*-Cyanbenzoësäure.

I. Versuch: Eine abgewogene Menge der Säure wurde allmählich in rauchende Salpetersäure eingetragen. Es bildeten sich rothe Dämpfe, aber es fand keine Wärmeentwicklung statt. Nach vollendeter Reaction wurde die Säure in Wasser gegossen und das Ausgeschiedene aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Es zeigte getrocknet den Schmelzpunkt 217°, war also unveränderte Metacyanbenzoësäure, was die Analyse bestätigte.

0.2043 g Substanz gaben 17.8 ccm feuchten Stickstoff bei 9° C und 734 mm Druck, entsprechend 10.09 pCt.

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$

N 9.66

Gefunden

10.09 pCt.

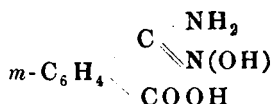
II. Versuch: Die Substanz wurde allmählich in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure eingetragen und etwas erwärmt. Unter Wärmeentwicklung und Ausstossung rother Dämpfe trat Reaction ein. Nach vollendeter Einwirkung wurde die Säure in Wasser gegossen und das Ausgeschiedene aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es zeigte sich, dass ein Theil der Substanz zerstört war, der andere Theil wurde an dem Schmelzpunkt 217° als unveränderte Cyanbenzoësäure erkannt.

III. Versuch: 2 g Substanz wurden mit 4 g Salpeter und 8 g conc. Schwefelsäure erwärmt. Es fand lebhafte Reaction unter theilweiser Verkohlung statt. Die Säure wurde in Ammoniumcarbonat gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und aus Wasser mehrmals umkrystallisirt. Es zeigte sich, dass die gebildete Säure gar keinen Stickstoff mehr enthielt, und ihre weitere Prüfung liess sie als Isophthalsäure erkennen. Demnach war Verseifung eingetreten, und die Cyangruppe war in Carboxyl verwandelt worden.

Die Reductionsversuche mit der Metacyanbenzoësäure blieben ohne Erfolg. Natriumamalgam in wässriger, alkalischer, sowie in alko-

holischer Lösung wirkte garnicht ein, Natrium und Alkohol wirkten nur verseifend. Es wurde reine Isophthalsäure erhalten. Die erwartete Verbindung: $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ erhielt ich nicht.

Darstellung des Amidoxims der Metacyanbenzoësäure,



Eine alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wurde mit der äquivalenten Menge wässeriger Sodalösung und einem Molekül Metacyanbenzoësäure versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols schied sich ein Oel aus, das bald krystallinisch erstarrte. Es wurde mittelst Alkohol vom Kochsalz getrennt und dann aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Der Körper schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 198°C . (nach G. Müller, l. c., bei 200°C .)

I. 0.0635 g Substanz gaben 8.8 ccm feuchten Stickstoff bei 22°C . und 754 mm Druck, entsprechend 15.26 pCt.

II. 0.0872 g Substanz gaben 12.5 ccm feuchten Stickstoff bei 25°C . und 747 mm Druck, entsprechend 15.69 pCt.

Berechnet

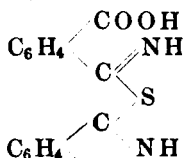
für C_6H_4	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NOH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	Gefunden	
		I.	II.
N	15.55	15.26	15.69 pCt.

m-Cyanbenzoësäure und Schwefelwasserstoff.

A. W. Hofmann stellte, vom Benzonnitril ausgehend, durch Sättigen einer alkoholischen und schwach ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff das Thiobenzamid dar. Dem analog löste ich *m*-Cyanbenzoësäure in wenig concentrirtem Ammoniak und sättigte mit Schwefelwasserstoff. Es bildete sich dabei aber nicht die dem

Thiobenzamid entsprechende Carbonsäure $m\text{-C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$, sondern,

unter Anlagerung von nur 1 Molekül H_2S an 2 Moleküle der Säure eine Verbindung von der Formel:



Die Analyse ergab:

0.2050 g Substanz gaben 15.5 ccm feuchten Stickstoff bei 25° C. und 745 mm Druck, entsprechend 8.32 pCt.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_2S$

N 8.53

Gefunden

8.32 pCt.

I. 0.1092 g Substanz gaben 0.0804 g Baryumsulfat, entsprechend 10.11 pCt.

II. 0.1614 g Substanz gaben 0.1217 g Baryumsulfat, entsprechend 10.34

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_2S$

S 10.25

Gefunden

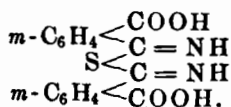
I. 10.11

II.

10.34 pCt.

Die Säure schmilzt bei 199° C. und ist in Alkohol und heissem Wasser sehr leicht, in Aether ziemlich leicht löslich.

Reduction der Säure,



Die Säure wurde in wässriger Lösung mit Zink und Salzsäure zuerst in der Kälte, dann in der Wärme reducirt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhörte. Dann wurde vom Zink abgegossen und mit Aether extrahirt. In der ätherischen Lösung war eine organische Zinkverbindung, welche nach dem Verdunsten des Aethers mit Salzsäure zersetzt wurde. Die freie Säure wurde mit Aether extrahirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie war in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in viel heissem Wasser etwas löslich. Sie schmolz oberhalb 300° C. und liess sich unzersetzt sublimiren. Die Stickstoffbestimmung bestätigte, dass die

nach Analogie zu erwartende Säure

$$\begin{array}{c} m-C_6H_4 < \begin{array}{l} COOH \\ CH_2 > NH \\ m-C_6H_4 < COOH \end{array} \end{array}$$

vorlag.

0.2272 g Substanz gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 26° C. und 755 mm Druck, entsprechend 4.65 pCt.

Berechnet

für $C_6H_4 < \begin{array}{l} COOH \\ CH_2 > NH \\ C_6H_4 < COOH \end{array}$

Gefunden

N 4.65

4.94 pCt.

Für die Säure charakteristisch ist das in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser leicht lösliche und sehr hygroskopische Zinksalz. Da sein Gewicht trotz dreitägigem Erhitzen im trockenen Luftstrom bei 130° C. nicht constant erhalten werden konnte, wurde von einer Analyse abgesehen.

Wasseradditionsproduct.

Metacyanbenzoesäure und Benzol wurden in rauchende Schwefelsäure eingetragen, das Gemisch 24 Stunden sich selbst überlassen und dann vorsichtig in Wasser gegossen, wobei Erwärmung möglichst vermieden wurde. Es schied sich ein brauner Niederschlag aus, welcher mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Er schmolz oberhalb 300° C., zeigte sowohl saure, wie schwach basische Eigenschaften und war in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0.0866 g Substanz gaben 6.8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C. und 749 mm Druck, entsprechend 8.77 pCt.

	Berechnet
	für $C_6H_4 \begin{matrix} < C O O H \\ O < C = N H \\ < C = N H \\ C_6H_4 < C O O H \end{matrix}$
Gefunden	
N 8.77	8.97 pCt.

Die Analyse bestätigte, dass, unter gleichen Umständen wie bei dem Benzonitril, an zwei Moleküle Säure sich ein Molekül Wasser angelagert hatte.

Silbersalz der Imidsäure.

Eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit Silbernitratlösung versetzt und das unlösliche Silbersalz mit Wasser wiederholt ausgewaschen. Es war in Wasser unlöslich und wenig lichtbeständig.

Silberbestimmung:

0.1118 g Silbersalz gaben 0.0813 g Chlorsilber, entsprechend 58.14 pCt.

	Berechnet
	für $C_6H_4 \begin{matrix} < C O O Ag \\ O < C = N Ag \\ < C = N Ag \\ C_6H_4 < C O O Ag \end{matrix}$
Gefunden	
Ag 58.14	58.22 pCt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.