

Das jodwasserstoffsäure Salz ist krystallinisch; man erhält es durch Neutralisation der Base mit Jodwasserstoffsäure und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung in farblosen, luftbeständigen, federartigen Krystallen, deren Kiel an der einen Seite Fahnen, an der andern Zacken aufweist. Beim Erhitzen färbt es sich bei 75° hellbraun und sintert etwas zusammen; bei 121—122° schmilzt es zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether kaum löslich.

Das Pikrat wurde durch Zusammenbringen von wässriger Pikrinsäurelösung mit einer Lösung des salzsauren Salzes dargestellt. Es setzt sich nach einiger Zeit an den Wandungen des Gefässes in sehr hübschen kleinen sternförmigen Warzen ab, die bei 118.5° zu sintern beginnen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Das Quecksilberdoppelsalz zeichnet sich durch grosse Löslichkeit in Wasser aus; es bildet Nadeln, die bei 133° zu einem dicken Tropfen zusammensintern.

Die Lösung des salzsauren Salzes der Base erzeugt mit Kaliumwismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid und Phosphorwolframsäure Niederschläge. Jodjodkalium erzeugt ein öliges Perjodid. Gelbes Blutlaugensalz bewirkt keine Fällung.

Ich behalte mir hierdurch ausdrücklich die Fortsetzung der Untersuchungen über diesen Gegenstand vor und hoffe der Gesellschaft demnächst weitere Mittheilungen machen zu können.

Hr. E. Merck-Darmstadt hatte die Liebeshwürdigkeit, durch Uebersendung einer grösseren Quantität Spartein an Hrn. Prof. Ladenburg den Anstoss zu diesen Untersuchungen zu geben; es ist mir eine angenehme Pflicht Hrn. E. Merck an dieser Stelle dafür zu danken.

Kiel, im Juli 1887.

472. S. Gabriel und Richard Otto: Zur Kenntniss des *o*-Cyantoluols.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXXIX.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Leitet man durch 100 g nahezu siedendes *o*-Cyantoluol, welches zweckmässig nach Sandmeyer's Methode unter Benutzung der vortrefflichen Vorschrift von Ernst L. Cahn¹⁾ bereitet wird, solange trockenes Chlorgas, bis eine Zunahme von etwa 30 g erreicht ist, und lässt die klare, schwachgelbe Flüssigkeit in einer Schale über Nacht

¹⁾ Ueber einige neue homologe Oxyanthrachinone; Inaug.-Diss. Berlin 1887, 25—26.

erkalten, so erstarrt das Product zu einem festen Kuchen von derben, farblosen, glasglänzenden Krystallen, deren Gewicht nach dem Absaugen der flüssig gebliebenen Antheile und nach zweimaligem Auswaschen mit kaltem Alkohol etwa 70 g beträgt. Die Krystalle bestehen aus

o-Cyanbenzylchlorid $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClN}$	Gefunden
Cl	23.43	23.17 pCt.

Die Substanz löst sich in heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol, schmilzt bei $60\text{--}61.5^\circ$ und siedet bei 252° unter 0.7585 m Druck; ihr Dampf greift die Schleimhäute der Augen und der Nase äusserst heftig an und verursacht schmerzhaftes Brennen auf den empfindlicheren Stellen der Haut, wirkt also ähnlich vielen anderen Substitutionsproducten des Benzylchlorides.

Hr. Dr. A. Fock theilt uns über die Krystallform des Chlorides folgendes mit:

»Die Krystalle sind

monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.7775 : 1 : 0.2939$$

$$\beta = 60^\circ 2'$$

Beobachtete Formen:

$b = (010)$, $m = (110)$, $n = (120)$, $c = (001)$ und $q = (011)$.

Farblose gute Krystalle von 1 bis 5 mm Durchmesser, meist anscheinend Rhomboëder, indem die Flächen m und c vorherrschen oder nur allein ausgebildet sind. Die Symmetrieebene b wurde nur an 2 Individuen als Krystallfläche beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}\bar{1}0 =$	$67^\circ 56'$	—
$m : c = 110 : 001 =$	$65^\circ 32'$	—
$n : n = 120 : \bar{1}\bar{2}0 =$	$106^\circ 49'$	$107^\circ 2'$
$q : q = 011 : 0\bar{1}\bar{1} =$	$28^\circ 34'$	—
$n : c = 120 : 001 =$	$72^\circ 47'$	$72^\circ 41'$
$q : m = 011 : 110 =$	$105^\circ 32'$	$105^\circ 17'$
$q : n = 011 : \bar{1}\bar{2}0 =$	$95^\circ 24'$	$95^\circ 11'$
$q : m = 011 : 110 =$	$57^\circ 30'$	$57^\circ 22'$
$q : n = 011 : 120 =$	$60^\circ 45'$	$60^\circ 53'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene $b (010)$.«

Zur Ueberführung des Chlorides in das Cyanid fügt man 30 g *o*-Cyanbenzylchlorid zu einer Lösung von 15 g Cyankalium (96—98 procentig) in 60 ccm Wasser, welche mit 300 ccm Alkohol vermischt ist, erhitzt $\frac{3}{4}$ Stunden im Wasserbade unter Rückflusskühlung und destillirt alsdann etwa $\frac{2}{3}$ des Alkohols ab. Der braungelb gefärbte Kolbeninhalt wird in Wasser (ca. $\frac{1}{2}$ l) gegossen, wobei man eine Emulsion erhält, welche sehr bald zu einem Krystallbrei geseht. Letzterer beträgt nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen ca. 25 g und liefert aus wenig Holzgeist oder Alkohol umkrystallisirt, farblose Blättchen von

o-Cyanbenzylcyanid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$,
welches sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln löst und bei 81° schmilzt. Die Analysen der Substanz ergaben:

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2$	I.	II.	
C	76.06	75.60	—	pCt
H	4.22	4.68	—	»
N	19.73	—	20.03	»

Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

473. S. Gabriel: Ueber eine Darstellungsweise primärer Amine aus den entsprechenden Halogenverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium, No. DCLXXX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juni.)

Bei der Darstellung primärer Amine aus den entsprechenden organischen Halogenverbindungen und Ammoniak wird die Ausbeute bekanntlich dadurch herabgedrückt, dass nach Austausch des Halogens gegen die Amidogruppe die Reaction meist nicht stehen bleibt, sondern dass durch ein zweites, drittes und event. viertes Molekül Halogenverbindung die primäre Base weiter verwandelt wird in ein Salz der secundären, tertiären und quartären Base. Nach Malbot's Untersuchungen¹⁾ vermindert sich die Menge der primären Base in dem Maasse, als das Alkoholradical complicirter wird, und zwar beträgt sie in der Propylreihe $\frac{1}{5}$, in der Isobutylreihe $\frac{1}{10}$ und in der Isoamylreihe einen nur noch äusserst geringen Bruchtheil von der Gesamtmenge der resultirenden Basen.

¹⁾ Diese Berichte XX, Ref. 283 f.