

sie in Propionsäure verwandelt wird; hier wie dort wird das Molekül bei der mittleren einfachen Bindung gesprengt.

Wenn in essigsaurer oder ätherischer Lösung Brom im Verhältnisse von 4 Atomen auf 1 Molekül des Diphenyldiacetylens unter Abkühlung zugefügt wurde, verschwand das Brom nur theilweise. Nach einiger Zeit fingen sich an Krystallblättchen auszuscheiden, die sich durch weiteres Kühlen noch vermehrten. Aus Aether umkrystallisiert erhält man zwei Arten von Krystallen: farblose, kleine, prismatische vom Schmelzpunkt  $173^{\circ}$  in geringer Menge und als Hauptproduct grössere gelbe, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei  $149-153^{\circ}$  schmelzen. Die bei  $173^{\circ}$  schmelzende Verbindung hat annähernd den Bromgehalt eines Tetrabromadditonsproductes. Die anderen hatten in zwei verschiedenen Darstellungen einen Bromgehalt von 53.6 bzw. 54.6 pCt., was hinweist auf eine Verbindung  $C_{16}H_{10}Br_2$ .  $C_{16}H_{10}Br_4$ , welche 54.3 pCt. Brom verlangt. Durch sehr häufiges fractionirtes Krystallisiren konnte sie aber nicht zerlegt werden.

Hrn. Prof. v. Baeyer sei schliesslich mein bester Dank gesagt für das rege Interesse, welches er mir bei diesen Versuchen stets gezeigt hat.

---

#### 629. Ferd. Tiemann: Ueber das Nitril der Salicylsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXX, eingegangen am  
17. November.]

Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Salicylsäurenitrils ist bereits im Jahre 1856 durch Erhitzen von Salicylsäureamid auf  $270-300^{\circ}$  von H. Limprecht<sup>1)</sup> dargestellt und als Salicylsäureimid beschrieben worden. Dieselbe Verbindung hat L. Henry<sup>2)</sup> als normales Salicylsäurenitril angesprochen. E. Grimaux<sup>3)</sup> hat darauf hingewiesen, dass der von H. Limprecht dargestellte Körper, welcher erst bei  $280-285^{\circ}$  schmilzt, gegen chemische Agentien, z. B. concentrirte Schwefelsäure äusserst beständig ist und sich nur durch schmelzendes Kaliumhydrat in Salicylsäure umwandeln lässt, nicht das normale sondern nur ein polymeres Salicylsäurenitril sein könne. Grimaux

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 98, 256.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 490.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. 13, 25.

gibt ferner an<sup>1)</sup>), dass er durch Schmelzen von Salicylsäureamid mit Phosphorsäureanhydrid eine bei 195° schmelzende Verbindung allerdings noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten habe, welche unter der Einwirkung von wässriger Kalilauge unschwer in Salicylsäure und Ammoniak übergehe und daher voraussichtlich das normale Nitril der Salicylsäure sei. Dieser Körper ist denn auch als Salicylnitril in die Lehrbücher der Chemie übergegangen.

Wenn man sich überlegt, dass die Salicylsäure schon bei 156° schmilzt, erscheint ein bei 195° liegender Schmelzpunkt des Nitrils noch immer auffallend hoch, und diese Betrachtung erweckt Zweifel, ob man es in dem bei 195° schmelzenden Körper mit dem normalen Nitril der Salicylsäure zu thun habe.

Behufs Klarstellung des Sachverhalts ist auf meine Veranlassung das Salicylsäurenitril im biesigen Laboratorium neuerdings wiederholt auf verschiedenen Wegen dargestellt worden.

J. A. Miller hat das Salicylsäurenitril nach der Methode von B. Lach<sup>2)</sup> aus dem Aldoxim des Salicylaldehyds bereitet und A. Spilker hat dieselbe Verbindung aus dem von ihm dargestellten Thioamid der Salicylsäure erhalten, welches bei der trocknen Destillation in Schwefelwasserstoff und Nitril zerfällt.

Der auf dem einen oder anderen Wege hergestellte Körper zeigt genau dieselben Eigenschaften, löst sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, verbült sich gegen Alkalien wie ein Phenol, giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Farbreaction, lässt sich bei verminderterem Druck nahezu unzersetzt übersieden, schmilzt aber nicht bei 195°, sondern bereits bei ca. 98°, ist leicht in Salicylsäure umzuwandeln und hat bei der Analyse genau auf das Nitril der Salicylsäure stimmende Zahlen gegeben.

Demnach darf auch der von Grimaux dargestellte, bei 195° schmelzende Körper nicht länger als das normale Nitril der Salicylsäure angesprochen werden.

Ich habe Versuche veranlasst, welche auf Aufklärung der chemischen Natur der höher schmelzenden Isomeren des Salicylsäurenitrils abzielen, glaube aber schon heute darauf aufmerksam machen zu sollen, dass das normale Nitril der Salicylsäure wenig unter 100° schmilzt, da F. Ahrens<sup>3)</sup> neuerdings mittheilt, dass er aus *o*-Amidophenol mittelst der Sandmeyer'schen Reaction ein bei 195° schmelzendes Salicylsäurenitril erhalten habe.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. 13, 26.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1572.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2953.

Ich bemerke ferner, dass das um 98° schmelzende Salicylsäure-nitril unter der Einwirkung von Hydroxylamin mit gleicher Leichtigkeit, wie z. B. das von J. A. Miller dargestellte Nitril der Anissäure in das entsprechende Amidoxim übergeht, welches übrigens, wie A. Spilker gezeigt hat, ohne Schwierigkeit auch aus dem Thioamid der Salicylsäure erhalten werden kann und ebenso wie seine Derivate eingehend von J. A. Miller und A. Spilker untersucht worden ist.

Ich hoffe, demnächst Zeit zu finden, die im Verlauf der letzten beiden Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeführten, auf Amidoxime bezüglichen Untersuchungen im Zusammenhang zu veröffentlichen und werde bei dieser Gelegenheit auch Berichte der HHrn. J. A. Miller und A. Spilker über die Einzelheiten der von ihnen angestellten Versuche zum Abdruck bringen.

### 630. Eug. Leillmann und G. Lange: Zur Kenntniss des Chinolins. II.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir über unsere Versuche, durch welche die Constitution der aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure entstehenden Chinolinsulfonsäure aufgeklärt wurde<sup>1)</sup>, berichtet. Es wurde damals die fragliche Sulfonsäure in eine Carbonsäure von bekannter Constitution übergeführt und dann ein Rückschluss von letzterer auf erstere gemacht. Bei dem Interesse, welches die Sulfonsäure beansprucht, haben wir nun noch auf einem anderen Wege den chemischen Ort der Sulfonsäuregruppe ermittelt und sind dabei zu ganz demselben Resultate wie früher gelangt.

Wir operirten neuerdings nach der Methode, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Alt<sup>2)</sup> zur Constitutionsbestimmung der aus *m*-Amidobenzoësäure entstehenden Chinolincarbonsäure in Anwendung gebracht hatte, d. h. wir stellten aus Orthobromchinolinanasulfonsäure durch gleichzeitige Entbromung und Wasserstoffanlagerung die Tetrahydrochinolinanasulfonsäure her und verglichen dieselbe mit der aus der zu untersuchenden Chinolinsulfonsäure erhältlichen Tetrahydrochinolinsulfonsäure. Es ergab sich vollständige Uebereinstimmung der nach diesen beiden Methoden erzeugten Producte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1446.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 307.