

652. S. Gabriel und Br. Weise: Zur weiteren Kenntniss des *o*-Cyantoluols.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXXXIII.]

(Eingegangen am 30. November.)

Durch Einleiten von Chlor in siedendes *o*-Cyantoluol erhält man, wie unlängst¹⁾ mitgetheilt wurde, eine schwach gefärbte Flüssigkeit, welche beim Stehen zu einem Krystallbrei von *o*-Cyanbenzylchlorid erstarrt.

Das von den Krystallen abgesogene Oel geht bei der Destillation ungefähr zwischen 240—260° über, ist also ein Gemisch. Da nun die Analyse desselben annähernd den für ein Monochlorproduct geforderten Chlorgehalt erwies, so wurde durch das zum Sieden erhitze Oel nochmals so lange Chlor geleitet, bis die Gesamtmenge des aufgenommenen Chlors einem Dichlorsubstitutionsproducte des Cyantoluols entsprach. Das Oel destillirte nunmehr zum kleineren Theil von 256—259°, während der Hauptantheil bei 260° überging. Letzterer ist den Analysen und seinem Verhalten zufolge

o-Cyanbenzalchlorid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl}_2$.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl}_2$		Gefunden	
		I.	II.
N	7.53	7.47	— pCt.
Cl	38.17	—	38.22 „

Digerirt man 5 g dieser Verbindung mit 15 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden bei 170°, dampft dann die klare Lösung sammt der geringen, krystallinischen Abscheidung zur Trockne ein, wäscht den verbliebenen Rückstand mit wenig Wasser aus, löst ihn in wenig Natronlauge und fügt zur filtrirten Lösung Salzsäure, so fällt eine krystallinische, bei 97° schmelzende Säure aus, welche nach ihrem Schmelzpunkt und ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin als die gleichzeitig von Racine²⁾, sowie von Colson und Gautier³⁾ entdeckte *o*-Phtalaldehydsäure anzusprechen ist.

Wird das *o*-Cyanbenzalchlorid mit dem vierfachen Volumen Schwefelsäure übergossen und nach mehrtägigem Stehen mit Wasser vermischt, so resultirt ein allmählich erstarrendes Oel; letzteres lässt beim Auswaschen mit Alkohol einen farblosen Körper zurück, der aus siedendem Alkohol in kleinen, bei 216° schmelzenden Nadeln anschießt und anscheinend mit Racine's Diphtalidäther (Schmp. 221°) identisch ist.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2222.

²⁾ Diese Berichte XIX, 778; XX, Ref. 378.

³⁾ Diese Berichte XIX, Ref. 292.

Wird das eingangs erwähnte, vom Cyanbenzylchlorid entfallene Oel in der Siedehitze der Einwirkung des Chlorstromes so lange ausgesetzt, bis die Gewichtszunahme zeigt, dass etwa 2 weitere Atome Chlor fixirt worden sind, so erstarrt das Product beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse. Die neue Verbindung lässt sich aus heissem Alkohol leicht umkrystallisiren, bildet alsdann farblose, glasglänzende Krystalle, welche bei $94-95^{\circ}$ schmelzen und bei ca. 280° siedeln. Die Substanz wird durch Digestion mit rauchender Salzsäure im Rohr in Phtalsäure verwandelt. Hieraus und aus den folgenden Analysen ergibt sich, dass

o-Cyanbenzotrichlorid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl}_3$, vorliegt.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{N}$	Gefunden	
		I.	II.
N	6.35	6.07	— pCt.
Cl	48.30	—	47.70 ,

Nach Hrn. Dr. A. Fock krystallisirt das Trichlorid monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.5464 : 1 : 1.1056.$$

$$\beta = 73^{\circ} 53'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100), b = (010), c = (001), m = (110),$$

$$o = (\bar{1}11), p = (111), r = (\bar{2}01), \text{ und } s = (201).$$

Farblose Krystalle von 1—5 mm Grösse, meist kurz prismatisch nach der Vertikalaxe, bisweilen tafelförmig nach der Basis.

Die Pinakoide *a* und *b*, sowie die Domen *r* und *s* und die Pyramide *p* treten stets ganz untergeordnet auf; die letztere Form wurde überdies nur in einseitiger Ausbildung an einem einzigen Krystall beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}\bar{1}0 = 111^{\circ} 46'$	—	—
$a : c = 100 : 001 = 73^{\circ} 53'$	—	—
$a : r = 100 : \bar{2}01 = 39^{\circ} 21'$	—	—
$m : c = 110 : 001 = 80^{\circ} 58'$	81^{\circ} 3'	
$m : r = \bar{1}10 : \bar{2}01 = 64^{\circ} 6'$	— 64^{\circ} 18'	
$a : s = 100 : 201 = 29^{\circ} 1'$	29^{\circ} 5'	
$m : s = 110 : 201 = 60^{\circ} 31'$	60^{\circ} 39'	
$o : a = \bar{1}11 : \bar{1}00 = 72^{\circ} 34'$	72^{\circ} 44'	
$o : m = \bar{1}11 : \bar{1}10 = 41^{\circ} 6'$	41^{\circ} —'	
$o : o = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1 = 90^{\circ} 40'$	90^{\circ} 32'	
$o : m = \bar{1}11 : 110 = 65^{\circ} 18'$	65^{\circ} 4'	
$p : c = 111 : 001 = \text{ca. } 47^{\circ}$	46^{\circ} 46'	

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis.

Optische Axenebene = Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen tritt eine Axe scheinbar ca. 30° nach hinten gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt aus.

Auslöschungsrichtung auf der Prismenfläche ca. 33° gegen die Kanten geneigt.

Hr. stud. Mellinghoff ist mit der Untersuchung der Chlorproducte aus *p*-Cyantoluol, Hr. Dr. Richter mit dem Studium der Chlorproducte aus Cyanxylol beschäftigt.

653. W. La Coste und F. Valeur: Zur Charakteristik der β -Chinolindisulfonsäure.

(Eingegangen am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

β -Chinolindisulfonsäure wird erhalten, indem eine abgewogene Menge des reinen Baryumsalzes mit dem erforderlichen Quantum titrirter Schwefelsäure in der Hitze zersetzt, das Baryumsulfat abfiltrirt, das Filtrat eingeeengt und mit etwas Alkohol versetzt wird; sie krystallisirt beim Erkalten der Lösung in feinen weissen Nadeln aus, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unlöslich sind.

Die Analyse des Körpers wurde in diesen Berichten, Bd. XIX, S. 998 mitgetheilt.

Um reines β -chinolindisulfonsaures Baryum darzustellen, führt man zunächst das durch Kochen von der α -Verbindung getrennte Salz mittelst Kaliumcarbonats in das Kaliumsalz über, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser sich leicht reinigen lässt; behandelt man nun das Kaliumsalz mit Baryumacetat, so erhält man das Disulfonat als amorphes weisses Pulver, das in kaltem Wasser schwer löslich und in kochendem Wasser fast unlöslich ist¹⁾.

β -Chinolindisulfonsaures Kalium, $C_9H_5N(SO_3K)_2 + H_2O$, welches durch Umsetzung von β -chinolindisulfonsaurem Baryum und Kaliumcarbonat dargestellt wird, scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in körnig krystallinischen weissen Krusten aus. Das Salz ist in kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 998 sowie XX, 98.