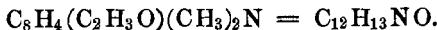


Niederschlag. Erst durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure lässt sich die Acetylgruppe abspalten, das zurückgebildete Indol durch das tiefroth gefärbte Pikrat leicht nachweisen.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:



0.2552 g Substanz ergaben 0.7214 g Kohlensäure und 0.1668 g Wasser, entsprechend 77.09 pCt. Kohlenstoff und 7.26 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$	Gefunden
C 77.00	77.09 pCt.
H 6.96	7.26 »

Selbstverständlich glaube ich durch diese Versuche die Stellung der Methylgruppen in den beiden Methylpyrrolen noch nicht über jeden Zweifel erhaben bestimmt zu haben, sondern bin vielmehr der Meinung, dass weitere Versuche zur Erledigung dieser Frage nötig sind.

408. Alexander Drory: Zur Kenntniss des *o*-Cyanbenzylchlorides und des *o*-Cyanbenzalchlorides.

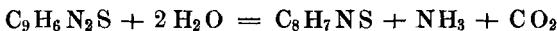
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXXXII.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

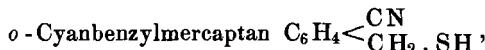
I. *o*-Cyanbenzylchlorid.

1. *o*-Cyanbenzylchlorid und Selencyankalium.

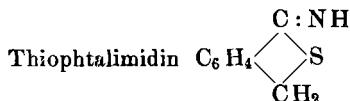
Vor einiger Zeit haben Gabriel und Day¹⁾ aus dem *o*-Cyanbenzylrhodanid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure nach der Gleichung



eine Base erhalten, welche sich gegen Alkalien u. s. w. wie ein Mercaptan, gegen Säuren wie eine Base verhält und daher sowohl als



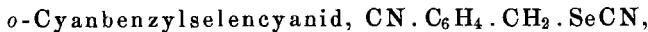
wie als



aufgefasst werden kann.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2478—2486.

Es war zu prüfen, ob in der entsprechenden Selenverbindung ebenfalls ein leicht bewegliches Wasserstoffatom vorhanden ist. Ich bereitete mir deshalb zuerst als Ausgangsmaterial das



und zwar auf folgende Weise. Molekulare Mengen *o*-Cyanbenzylchlorid und Selencyankalium werden jedes für sich in heissem Alkohol gelöst und dann vermischt. Hierbei scheidet sich sofort Chlorkalium reichlich aus und nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen unter Rückfluss ist die Reaction beendet. Aus der heissfiltrirten, alkoholischen Lösung krystallisiert die gewünschte Substanz fast quantitativ in langen, bräunlich gefärbten Nadeln aus, die einen schwachen zwiebelartigen Geruch besitzen. Aus Benzol schiesst der Körper in compacten, farblosen Individuen von rhomboödrischem resp. prismatischem Typus an. Dieselben schmelzen bei 121° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen gegen 200° vollständig zersetzt. Von Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol wird die Substanz gelöst.

Die Analysen ergaben:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{Se}$	I.	Gefunden			
		I.	II.	III ¹⁾ .	IV ¹⁾ .	pCt.
C	48.86	48.69	—	—	—	—
H	2.72	3.20	—	—	—	»
N	12.67	—	12.48	—	—	»
Se	35.74	—	—	33.87	35.25	»

Verhalten des o-Cyanbenzylselencyanids gegen Säuren.

Um die eingangs erwähnte Umsetzung herbeizuführen, brachte man den Selenkörper mit concentrirter Schwefelsäure zusammen. — Im Anschluss daran wurde auch sein Verhalten gegen concentrirte Halogenwasserstoffsäuren geprüft. Die Versuche ergaben Folgendes.

1. Concentrirte Schwefelsäure. Trägt man 10 g *o*-Cyanbenzylselencyanid portionsweise in 75 ccm concentrirte Schwefelsäure ein, so entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Erwärmung Kohlensäure beim Umschütteln, während eine

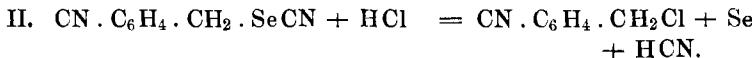
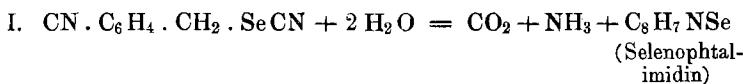
¹⁾ Die Selenbestimmung No. III wurde durch Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Rohr und Reduction der selenigen Säure mittelst Natriumbisulfit ausgeführt. — Bei No. IV wurde die Substanz in circa 10 ccm concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung gelöst, die erhaltene grüne Lösung nach dem Erkalten in circa 150 ccm Wasser gegossen, wobei Selen vollständig ausfiel. Durch Aufkochen ballte es sich zusammen und wurde auf tarirtem Filter gesammelt und gewogen. Aber auch diese Methode führt nicht immer zu genauen Zahlen, so dass von weiteren Selenbestimmungen abgesehen wurde.

klare, braunrothe Lösung entsteht. Nach etwa eintägigem Stehen ist die Gasentwickelung beendet. Giesst man diese Auflösung jetzt allmählich in Eiswasser, so entsteht, abgesehen von geringen harzigen Abscheidungen, eine klare Flüssigkeit, aus der sich durch allmähliches Uebersättigen mit festem kohlensaurem Natron eine Emulsion feiner Oeltröpfchen ausscheidet. Durch Ausäthern erhält man daraus circa 6.7 g eines gelben bis bräunlichen Oeles. Letzteres konnte wegen seiner Zersetlichkeit nicht in einen für die Analyse geeigneten Zustand übergeführt werden, doch lassen die weiter unten mitgetheilten Beobachtungen keinen Zweifel, dass es analog der Schwefelverbindung die Formel C_8H_7NSe besitzt und seinem Verhalten nach ebenfalls sowohl als Mercaptan (*o*-Cyanbenzylselenmercaptan $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SeH$)

wie als Base $\left(\begin{array}{c} C : NH \\ | \\ \text{Selenophtalimidin } C_6H_4 \backslash \diagup \quad \diagdown / \quad Se \\ | \\ CH_2 \end{array} \right)$ gelten kann.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht geht das *o*-Cyanbenzylselencyanid theilweise in das *o*-Cyanbenzyldiselenid (siehe unten) über.

2. Salzsäure. Werden 2.5 g *o*-Cyanbenzylselencyanid mit 25 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) 5 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, so erhält man ausser dem in Lösung befindlichen Selenophtalimidinchlorhydrat eine Ausscheidung von Selen und Krystalle von *o*-Cyanbenzylchlorid, welche an ihrem Schmelzpunkt ($58-61^{\circ}$) erkannt wurden. Es haben demnach folgende Reactionen stattgefunden:



3. Rauchende Bromwasserstoffssäure wirkt genau wie concentrirte Salzsäure, nur scheint sich das Salz (Bromhydrat) der Selenbase viel reichlicher gebildet zu haben als das Halogenid (*o*-Cyanbenzylbromid, s. w. u.). 10 g Cyanbenzylselencyanid gaben mit 20 ccm rauchender Bromwasserstoffssäure sofort unter Aufschäumen eine röthliche, krystallinische Masse. Nach circa einstündigem Erhitzen auf 100° im Rohr war der Inhalt desselben von Krystallnadeln durchsetzt. Durch Extraction mit Aether wurde aus der Krystallmasse *o*-Cyanbenzylbromid ausgezogen, während das Bromhydrat des Selenophtalimids zurückblieb und sich aus Alkohol, weniger gut aus Wasser umkrystallisierte.

4. Jodwasserstoffssäure (spec. Gewicht 1.7) bildete unter denselben Bedingungen eine dunkelbraune Krystallmasse, welche sich durch die Analyse als ein Perjodid des Selenophtalimids erwies.

Daneben konnten nur Spuren des *o*-Cyanbenzyljodids gewonnen werden.

Es folgt nunmehr die Beschreibung der verschiedenen Körper, welche unter dem Einfluss der genannten Säuren aus dem Selencyanid hervorgegangen sind.

**Selenophthalimidin (*o*-Cyanbenzylselenmercaptan),
C₈H₇NSe.**

Der Selenkörper, welchen man am vortheilhaftesten und bequemsten nach der unter 1. angegebenen Methode darstellt, ist ein gelbes bis bräunliches Oel von widerlichem Geruch, welches beim Stehen im verschlossenen Gefäss theilweise erstarrt und dann beim Erwärmen gegen 30° wieder flüssig wird. Es gelang nicht die Substanz in Kristallen zu erhalten, obwohl sie sich in allen üblichen Lösungsmitteln wie Chloroform, Ligroïn, Benzol, Alkohol und Aether löste. Steht die Base längere Zeit an der Luft, so verwandelt sie sich völlig in eine Krystallmasse, welche aber aus *o*-Cyanbenzyldiselenid besteht. Da das Selenophthalimidin sich auch nicht unzersetzt destilliren lässt, also kein Kriterium für seine Reinheit zu gewinnen war, so konnten nur seine Derivate analysirt werden.

In Säuren löst sich das Selenophthalimidin vollständig auf, lässt sich aus diesen Lösungen mit Alkalien ausfällen und wird durch einen Ueberschuss von Alkali wieder gelöst.

Verräth sich in der Alkalilöslichkeit und Ueberführbarkeit in einen Aether und ein Diselenid der Mercaptancharakter der Selenverbindung, so ist sie andererseits durch die Fähigkeit der Salzbildung mit Säuren als Base gekennzeichnet.

Die Salze des Selenophthalimids krystallisiren gut aus Alkohol in prismatischen Nadeln. Aus den wässrigen Lösungen können sie durch Eindampfen auf dem Wasserbade nicht erhalten werden, weil die halogenwasserstoffsauren Salze unter diesen Umständen in Phtalid, Selen und *o*-Cyanbenzylhalogenid zerfallen. Verdünnte Lösungen des Sulfats liefern beim Erwärmen Selenophthalid (siehe unten). Wohl aber können diese Salze aus Wasser umkrystallisiert werden, wenn man sie mit möglichst wenig siedendem Wasser übergiesst und dann schnell filtrirt; aus dem Filtrat fallen dann die Salze in glänzenden Schüppchen nieder.

Salzaures Selenophthalimidin ist ein in Wasser und in Alkohol schwer lösliches Salz, welches durch Eindunsten seiner wässrigen Lösung in vacuo über Schwefelsäure in sternförmig gruppierten, langen, flachen, prismatischen Nadeln erhalten wurde. — Das Chloroplatinat, (C₈H₇NSe · HCl)₂PtCl₄, fällt aus der wässrigen Lösung des Selenophthalimidinchlorhydrats als orangegelbes, unlösliches und unschmelzbares Pulver. Seine Analyse führte zu den Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ Se ₂ PtCl ₆	I.	II.
N 3.21	—	3.76 pCt.
Pt 24.22	23.79	— »

Das Pikrat, C₈H₇NSe · C₆H₂(NO₂)₃OH, fällt als intensiv gelber, krystallinischer Niederschlag, der in Alkohol sehr schwer löslich ist, sich daraus als fein krystallinisches, grünliches Pulver abscheidet und beim Erhitzen gegen 170° ohne zu schmelzen Zersetzung erleidet. Die Analyse ergab:

Ber. für C ₁₄ H ₁₀ N ₄ SeO ₇	Gefunden
N 13.18	13.53 pCt.

Das Bromhydrat des Selenophtalimidins, nach der unter No. 3 angegebenen Methode gewonnen und umkrystallisiert, besteht aus farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 264°. Es ist ebenfalls in Wasser nur schwer löslich. Seine Analyse ergab Folgendes:

	Berechnet	Gefunden
für C ₈ H ₈ NSeBr	I.	II.
C 34.66	35.27	— pCt.
H 2.89	2.72	— »
N 5.05	—	5.06 »

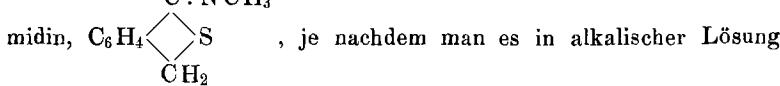
Selenophtalimidinperjodid. Man erhielt 5 g o-Cyanbenzylselencyanid 5 Stunden lang mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (1.70) auf 100°. Der dunkelbraune, vollständig krystallinische Rohrinhalt wurde nach dem Absaugen der Flüssigkeit, aus welcher durch Alkalicarbonat eine ölige Fällung von Selenophtalimidin erhalten wird, mit Aether ausgewaschen, wobei viel freies Jod und eine die Schleimhäute reizende Substanz erhalten wurde, welche sich mit Wasserdämpfen verflüchtigte und gegen 100° schmolz. Leider genügte die vorhandene Menge dieser offenbar aus o-Cyanbenzyljodid, CN · C₆H₄ · CH₂J, bestehenden Substanz nicht zur Analyse. Als Hauptmenge hinterblieb nun eine dunkelfarbige, krystallinische Masse, welche sich selbst in heissem Wasser nicht löste, auch von siedendem Alkohol nur schwer aufgenommen wurde und sich in den übrigen Lösungsmitteln fast garnicht löste. Die Substanz wurde aus Alkohol in feinen, glänzenden, dunkelvioletten und verfilzten Nadelchen erhalten, die bei 223° unter Zersetzung schmolzen. Die Analysen lassen darauf schliessen, dass ein Perjodid des Selenophtalimidins, C₈H₇NSe · HJ + J vorliegt.

	Berechnet	Gefunden		
für C ₈ H ₈ NSeJ ₂	I.	II.	III.	IV.
C 21.28	—	—	—	22.30 pCt.
H 1.77	—	—	—	2.14 »
N 3.10	3.98	3.25	—	— »
J 56.32	—	—	56.21	— »

Das Sulfat des Selenophtalimidins schied sich einmal beim Aufgiessen der concentrirten, schwefelsauren Auflösung des *o*-Cyanbenzylselencyanids auf Eis in feinen Nadelchen aus. Dieselben schmolzen zwischen 145—150° unter starkem Aufschäumen. Durch Umkristallisiren aus Wasser wurde das Sulfat in feinen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Erhitzte man die wässrige Lösung anhaltend zum Sieden, so schied sich ein Oel ab, welches erstarrte und an seinem Schmelzpunkt (58°) als Selenophtalid erkannt wurde.

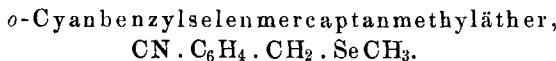
Methylierung des Selenkörpers, C₈H₇NSe.

Aus dem Cyanbenzylmercaptan (Thiophthalimidin) erhält man, wie Gabriel und Day gezeigt haben, entweder den Cyanbenzylmercaptanmethyläther CN · C₆H₄ · CH₂ · SCH₃ oder das Methylthiophthalid



oder direct mit Jodäthyl zusammenbringt.

Aus der vorliegenden Selenverbindung dagegen liessen sich durch directe Einwirkung von Jodmethyl keine fassbaren Producte, sondern nur selen- und jodhaltige Schmieren gewinnen; dagegen führte die Reaction in alkalischer Lösung zum gewünschten



4 g Selenophtalimidinchlorhydrat werden in Alkohol gelöst, mit 1.6 g Aetzkali oder mit 6.5 ccm einer 25 prozentigen alkoholischen Kalilösung und 2 g Jodmethyl vermengt. Das Gemisch erwärmt sich unter Ausscheidung von Chlorkalium. Nach etwa 3 stündigem Stehen wurde etwas Salzsäure hinzugegeben und die filtrirte alkoholische Lösung mit Wasserdampf destillirt. Nachdem der Alkohol verjagt war, ging eine Emulsion über, aus der mit Aether ein unangenehm riechendes Oel ausgezogen werden konnte. Dasselbe war gelbbraun gefärbt und destillirte unzersetzt zwischen 180—200° (eine genaue Siedepunktsbestimmung war wegen Mangel an Substanz nicht möglich). Die Analyse des destillirten Oeles lieferte folgendes Resultat:

Ber. für C ₈ H ₇ NSe	Gefunden
C 51.43	51.03 pCt.
H 4.29	4.90 »

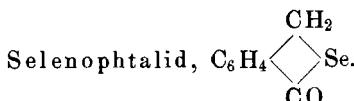
o-Cyanbenzyldiselenid, (CN · C₆H₄ · CH₂Se—)₂.

Behandelt man Lösungen von Salzen des Selenkörpers C₈H₇NSe mit Natronlauge, so hat die eintretende Erwärmung stets Bildung von *o*-Cyanbenzyldiselenid zur Folge. Dasselbe wird mit Aether aus-

gezogen und nach Verdunsten desselben in Nadeln erhalten, ist löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und schmilzt zwischen 108—110° unter Zersetzung. Die Analyse des Cyanbenzyldiselenids ergab Folgendes:

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ N ₂ Se ₂	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV ¹⁾ .
C	49.28	—	49.75	48.37	— pCt.
H	3.08	—	3.71	3.36	— »
N	7.18	7.25	—	—	— »
Se	40.51	—	—	—	39.4 »

Um die vorliegende Verbindung zur entsprechenden Dicarbonsäure zu verseifen, wurden 2 g Diselenid mit 20 ccm rauchender Salzsäure 3 Stunden auf 160° erhitzt. Die Zersetzung war jedoch weiter gegangen. Im Rohr befand sich nämlich schwarzes Selen neben einer weissen, krystallinischen Masse, welche sich als Phtalid (Sdp. 281°) erwies.



Bleibt eine Lösung von Selenophtalimidin in Alkohol mit überschüssigem alkoholischem Kali an einem warmen Ort stehen, so entwickelt sich allmählich Ammoniak. Bläst man, wenn der Ammoniageruch verschwunden ist, Wasserdampf durch das Gemisch, so geht nach dem Alkohol eine Emulsion über, aus welcher sich allmählich schöne, breite, perlmutterglänzende Nadelchen abscheiden. Dieselben enthielten Selen, lösten sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Benzol und Aether. Aus Alkohol wurde das Selenophtalid in breiten, centimeterlangen, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 58° erhalten. Die Analyse ergab Folgendes:

Ber. für C ₈ H ₆ SeO	Gefunden
C 48.73	49.14 pCt.
H 3.05	3.46 »

2. Einwirkung von Kupfer- und Silbernitrat auf *o*-Cyanbenzylchlorid.

In der Erwartung *o*-Cyanbenzylchlorid in *o*-Cyanbenzaldehyd überzuführen, wie dies Reinglass²⁾ bei *m*- und *p*-Cyanbenzylchlorid gelungen ist, wurden 4 g *o*-Cyanbenzylchlorid mit 25 g Kupfernitrat und 150 ccm Wasser unter Rückflusskühlung anhaltend zum Sieden

¹⁾ Diese Bestimmung wurde wie die unter No. IV angegebene Analyse des Cyanbenzylselencyanids ausgeführt.

²⁾ Inaugural-Dissertation. Berlin 1891. Diese Berichte XXIV, 2422.

erhitzt. Hierbei verändert sich die blaue Farbe der Lösung nicht, wohl aber geht das Chlorid vollständig in Lösung. Mit Aether wurde aus dieser Lösung Phtalid (Sdp. 281°) ausgezogen.

Silbernitrat hat dieselbe Wirkung. Unter Abscheidung von Chlor-silber wird das Cyanbenzylchlorid völlig aufgelöst und aus dem klaren Filtrat scheiden sich beim Abkühlen Phtalidkristalle aus.

Eine Bildung von Phtalid haben bereits Gabriel und Otto¹⁾ bei der Einwirkung von Wasser auf das *o*-Cyanbenzylchlorid beobachtet. Da nun bei obigen Versuchen keine Entwickelung von salpetriger Säure resp. Veränderung in der Färbung der Kupferlösung eintrat, so sind diese Metallsalze ohne Einwirkung auf das Chlorid und hat nur das Wasser die Bildung von Phtalid veranlasst.

3. *o*-Cyanbenzylbromid, CN . C₆H₄ . CH₂Br.

Das durch rauchende Bromwasserstoffsäure aus dem Cyanbenzylselencyanid abgespaltene *o*-Cyanbenzylbromid (s. o.) lässt sich bequemer durch Einwirkung von Brom auf *o*-Tolunitril erhalten. Zu dem Ende leitet man Bromdämpfe mittelst eines Kohlensäurestromes in siedendes *o*-Tolunitril. Nach dem Erkalten erstarrt das Reactionsproduct zu einer braunen, krystallinischen Masse. Saugt man nun das anhaftende Oel ab, so verbleiben Krystalle, die sich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin u. s. w. leicht lösen, von grösseren Mengen warmen Wassers ebenfalls aufgenommen werden und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Sie schmelzen bei 76° zu einem klaren Oel, welches unzersetzt destillirbar ist. Die Analyse des *o*-Cyanbenzylbromids ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für C ₈ H ₆ NBr	Gefunden
N	7.14	I. 7.26 — pCt.
Br	40.85	II. — 40.57 »

Hr. Dr. Fock hatte die Liebenswürdigkeit, die krystallographische Messung der Substanz vorzunehmen; er theilte mir darüber Folgendes mit:

»Krystalsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.5363 : 1 : 0.9642.$$

$$\beta = 78^\circ 5'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} \text{ oP}, m = \{110\} \text{ } \infty \text{ P und } q = \{011\} \text{ P } \infty.$$

Die farblosen, glänzenden Krystalle sind theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe, theils rhomboederähnlich, indem Basis und Prisma von gleicher Grösse erscheinen. Das Klinodoma tritt nur

¹⁾ Diese Berichte XX, 2222.

selten und ganz untergeordnet auf. Die grösseren Individuen besitzen einen Durchmesser bis zu 4 mm. Sämmtliche Flächen geben gute Spiegelbilder.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10) = 67^\circ 16'$	—	
$m : c = (110) : (001) = 83^\circ 26'$	—	
$q : c = (011) : (001) = 43^\circ 20'$	—	
$q : m = (011) : (110) = 49^\circ 3'$	$49^\circ 7'$	
$q : m = (011) : (\bar{1}10) = 60^\circ 52'$	$60^\circ 47'$	

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis.

Ebene der optischen Axen: Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen tritt eine Axe scheinbar circa 32° gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt im spitzen Winkel β aus.«

II. *o-Cyanbenzalchlorid*¹⁾.

1. Einwirkung von Silbernitrat auf *o-Cyanbenzalchlorid*.

Da es nicht gelungen war, vom *o-Cyanbenzylchlorid* zum *o-Cyanbenzaldehyd* zu gelangen, so wurde das *o-Cyanbenzalchlorid* ebenfalls der Einwirkung von Silbernitrat ausgesetzt, jedoch mit negativem Erfolg. 2 g *o-Cyanbenzalchlorid* $CN \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$ werden mit 4 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser bis zur völligen Auflösung am Rückflusskühler erhitzt. Chlorsilber scheidet sich ab. In dem klaren Filtrat bilden sich beim Stehen feine, verfilzte Nadeln, die sich in Alkalien leicht lösen und mit essigsaurem Phenylhydrazin eine gelbe, flockige Fällung geben. Die Substanz schmilzt bei 96° und ist identisch mit der von Racine²⁾ aus dem Bromphthalid erhaltenen *o-Phtalaldehydsäure*, $C_6H_4 <^{CHO}_{COOH}$. Dasselbe Product hatten bereits Gabriel und Weise³⁾ durch Verseifung des Cyanbenzalchlorides mit starker Salzsäure erhalten.

2. *o-Cyanbenzalchlorid* und Benzol.

O. Fischer und A. Fränkel⁴⁾ haben aus dem Amidotriphenylmethan⁵⁾ nach der Sandmeyer'schen Methode ein dunkelrothes Öl, welches unzersetzt destillirte und schwer zu reinigen war, erhalten; durch Verseifung mit alkoholischem Kali verwandelt es

¹⁾ Das spec. Gewicht einer zwischen 260 — 263° übergegangenen Probe beträgt 1.292 bei 18° C.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 71—91.

³⁾ Diese Berichte XX, 3197.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 364.

⁵⁾ O. Fischer und Roser, Ann. Chem. Pharm. 206, 113

sich in eine Säure, die sich mit der von v. Baeyer¹⁾ bereits dargestellten *o*-Carbonsäure des Triphenylmethans identisch erwies; somit konnten das ölförmige Product und das als Ausgangsmaterial benutzte Amidotriphenylmethan als Orthoverbindungen angesprochen werden.

Nachdem nun vor 4 Jahren Gabriel und Weise²⁾ durch Chlorirung des *o*-Tolunitrils auch das *o*-Cyanbenzalchlorid erhalten hatten, bot sich in der Friedel-Craft'schen Reaction ein neuer Weg, welcher zum *o*-Cyantriphenylmethan führt. Es gelang mir nämlich, das *o*-Cyanbenzalchlorid mit Benzol zu condensiren zu einem krystallisirenden, unzersetzt flüchtigen Körper, der nach der Analyse aus *o*-Cyantriphenylmethan besteht und bei der Verseifung in eine Säure übergeht, die unzweifelhaft mit der von v. Baeyer beschriebenen Triphenylmethan-*o*-carbonsäure übereinstimmt.

o-Cyantriphenylmethan.

Zu einem Gemisch von 10 g *o*-Cyanbenzalchlorid und 40 g Benzol werden allmählich 7 g Aluminiumchlorid hinzugesetzt. Bei gelindem Erwärmen beginnt eine Entwicklung von Salzsäuregas und allmählich bilden sich 2 Schichten, eine dunkle untere und eine helle obere. Erhitzt man auf dem Wasserbade, so hört nach etwa einer Stunde die Salzsäureentwicklung auf und das Reactionsproduct bildet eine schwarzbraune Masse. Mit verdünnter Salzsäure werden dann die metallorganischen Verbindungen zerstört, das Reactionsproduct, welches sich in der Benzolschicht befindet, unter Zusatz von etwas Aether im Scheidetrichter abgetrennt und die mit Chlorealcium getrocknete, benzol-ätherische Flüssigkeit fractionirt. Nachdem im Wasserbade Aether und Benzol entfernt waren, ging unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen etwas unangegriffenes Cyanbenzalchlorid über, worauf das Thermometer rasch über 360° stieg. Bei verminderter Druck (20—30 mm) ging ein bei 270—285° siedendes, klares, schwach gelbliches und sehr zähes Oel über. Dasselbe wurde in heissem, absolutem Alkohol aufgenommen und nach Entfärbung mit Thierkohle zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle — die Ausbeute betrug selten mehr als 50 pCt. der Theorie — sind feine, weisse Nadelchen, bisweilen grössere Individuen von rhomboëdrischem Habitus und schmelzen bei 89°. Sie lösen sich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol mehr oder weniger leicht, nicht aber in Ligroin und Wasser. Die Analysen dieser sehr schwer verbrennlichen Substanz deuten auf das *o*-Cyantriphenylmethan, ($C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4CN$:

¹⁾ Diese Berichte XII, 644 und Ann. Chem. Pharm. 202, 50.

²⁾ Diese Berichte XX, 3197.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₅ N	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	89.22	88.80	88.86	— pCt.
H	5.58	6.28	6.13	— ,
N	5.20	—	—	5.62 ,

Zur Verseifung wurden 3 g *o*-Cyantriphenylmethan mit 40 ccm 25 procentiger alkoholischer Kalilauge solange unter Rückflusskühlung gekocht bis kein Ammoniak mehr entwich (circa 15 Stunden). Beim Erkalten erstarre der Kolbeninhalt zu einem Brei, welcher nach Verjagen des Alkohols in heissem Wasser aufgenommen wurde. Salzsäure fällte aus dieser klaren Auflösung einen gelblichen, flockigen Niederschlag (circa 2½ g) vom Schmelzpunkt 135°. Das rohe Product löste sich vollständig in wässrigen Alkalien auf. Durch Behandlung mit Thierkohle wurde der Schmelzpunkt auf 152° gesteigert und darauf folgendes, einmaliges Umkrystallisiren dieser Substanz aus möglichst wenig siedendem Eisessig lieferte vollständig weisse, feine Nadeln, die bei 158° sinterten und bei 162° völlig flüssig wurden. Der Analyse zufolge ist die Substanz Triphenylmethan-*o*-carbon-säure, (C₆H₅)₂CH·C₆H₄COOH:

Ber. für C ₂₀ H ₁₆ O ₂	Gefunden
C 83.33	82.91 pCt.
H 5.56	6.01 ,

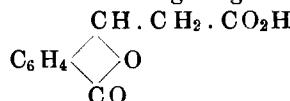
Bemerkenswerth ist, dass Otto und Gustav Fischer¹⁾ vor Kurzem eine Triphenylmethancarbonsäure von fast demselben Schmelzpunkt (161—162°) beschrieben haben, welche jedoch der Parareihe angehört, da sie aus dem *p*-Amidotriphenylmethan durch Ueberführung ins Cyanid und darauf folgende Verseifung gewonnen worden ist.

3. Cyanbenzalchlorid, Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid.

Wenn Cyanbenzalchlorid nach Art des Benzalchlorides auf Natriumacetat und Essigsäureanhydrid²⁾ einwirkte, so durfte man die Bildung von *o*-Cyanzimmtsäure, d. h. des Halbnitrils der Säure



erwarten, welche zuerst von Gabriel und Michael³⁾ dargestellt worden und durch ihre leichte Umlagerung in das Lacton



charakterisiert ist.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 729.

²⁾ Diese Berichte XV, 969.

³⁾ Diese Berichte X, 2203.

Da sich das gewünschte Resultat durch Erhitzen der genannten Componenten im offenen Gefäss nicht erzielen liess, so wurde schliesslich das folgende Verfahren eingeschlagen, bei welchem aber selbst nach mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen stets nur sehr geringe Ausbeuten erhalten wurden. Man erhitze 2 Theile *o*-Cyanbenzalchlorid mit 1 Theil fein gepulvertem, trockenem Natriumacetat und 10 Theilen Essigsäureanhydrid 10 Stunden auf 180°. Das Reactionsproduct war dunkel gefärbt und bestand aus einer Flüssigkeit und einer festen Masse. Nach dem Neutralisiren des Ganzen mit kohlensaurem Natron wurde mit Wasserdampf das nicht angegriffene Cyanbenzalchlorid abgetrieben. Die zurückbleibende, gelbe Flüssigkeit filtrirte man vom Harzklumpen ab und fügte Salzsäure hinzu, wodurch sich gelbliche Flocken abschieden, deren Menge nur wenige Procente des angewandten *o*-Cyanbenzalchlorides ausmachte. Die erhaltene Fällung löste sich schwer in Ammoniak und Natronlauge und liess sich aus diesen Auflösungen mit Säure wieder ausfällen. Durch Kochen in alkoholischer Lösung mit Thierkohle wurde sie gereinigt und nach dem Einengen in feinen, farblosen Nadeln gewonnen; sie schmelzen bei 252°, lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol.

Ihre Analyse stimmte annähernd auf die erwartete *o*-Cyan-zimtsäure, CN . C₆H₄ . CH : CH . COOH:

	Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	69.32	69.91	— pCt.
H	4.04	4.84	— »
N	8.09	—	7.82 »

Angesichts der minimalen Ausbeute musste auf die weitere Untersuchung verzichtet werden.

Die vorstehende Untersuchung ist auf Anregung des Hrn. Prof. S. Gabriel ausgeführt worden.