

von salpetriger Säure greift die $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ -Gruppe nicht an) und dieses mit Zink und Essigsäure reducirt das Hydrazin, welches sich mit dem direct erhaltenen als durchaus identisch erwies.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetamid wurde noch ein zweiter Körper in nicht unbeträchtlicher Menge gewonnen, indem die Amidogruppe durch Phenylhydrazin theilweise verdrängt wird unter Bildung von unsymm. Phenylhydrazidoacetphenylhydrazin vom Schmp. 178° $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$.

Es konnte diese Verbindung auch aus dem Phenylhydrazidoacetamid durch Erhitzen mit Phenylhydrazin erhalten werden, mit Benzaldehyd giebt sie ein Hydrazon vom Schmp. 196° .

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetyl-Chloracetphenylhydrazin werden wir später Mittheilung machen.

Mülhausen i. Els., Chemieschule.

109. Joh. Pinnow und C. Sämann: Ueber Derivate des
o-Amidobenzonitrils.

[Mittheilung aus dem II. chem. Institut der Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 9. März).

Seitdem A. W. v. Hofmann¹⁾ gezeigt hat, dass das Nitro-*o*-phenylen-diamin in Nitroazimidobenzol übergeführt wird durch salpetrige Säure, ist in zahlreichen Fällen diese als Condensationsmittel verwandt worden. Von den einschlägigen Arbeiten²⁾ sind zumal diejenigen für die folgende Mittheilung von Bedeutung, nach denen eine aromatische und eine aliphatische Amido- bzw. Imidogruppe durch salpetrige Säure verknüpft wurden wie bei der Ueberführung von *o*-Amidobenzamid in Benzazimid³⁾, von *o*-Amidobenzylmethylamin⁴⁾ und *o*-Amidobenzylacetamid⁵⁾ in Methyl- β -phentriazin und Acetyl- β -phentriazin. Eine solche Condensation zwischen aromatischer und aliphatischer Amido-gruppe im *o*-Amidobenzylamidoxim war der Zweck nachstehender Untersuchung, und in dem so erhaltenen Producte sollte noch die Oximidogruppe zur Amidogruppe reducirt werden, da die Amidoderivate stickstoffhaltiger Ringgebilde bezüglich ihrer Diazotirbarkeit ein gewisses Interesse beanspruchen. Sollte man nicht derartige α -Amido-

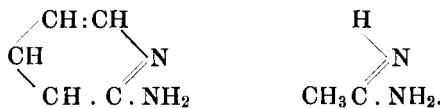
¹⁾ Ann. d. Chem. 115, 251.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 41, 161. Diese Berichte 18, 1544, 2907; 19, 2598; 27, 990; 28, 74. Ann. d. Chem. 262, 317.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 35, 262; 48, 92.

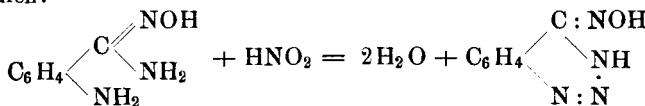
⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 113. ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 257.

derivate, z. B. α -Amidopyridin, Amidinen bis zu einem gewissen Grade verglichenen können, wodurch ihr eigenartiges Verhalten gegen salpetrige Säure erklärt wäre? Nachstehende Formelbilder lassen den Parallelismus hervortreten:



Dass nicht schlechthin dieser Vergleich auf die mehrere Stickstoffatome im Kerne enthaltenden Gebilde ausgedehnt werden darf, ergibt sich schon aus dem von den Amidinen abweichenden Verhalten des Guanidins und Benzenylhydrazidins.

Die beabsichtigte Condensation sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



Nur dieser Theil des Planes erwies sich als ausführbar. Außerdem wurde das *o*-Amidobenzylamidoxim der condensirenden Wirkung des Essigsäureanhydrids unterworfen und das seither noch nicht bekannte Nitril der Phtalsäure dargestellt.

Experimenteller Theil.

Den früheren¹⁾ Angaben über Darstellung des *o*-Nitrobenzonitrils ist noch zuzufügen, dass man dasselbe nach dem Absaugen und Waschen vor der Dampfdestillation zweckmäßig mit Alkohol durchfeuchtet oder gar aus solchem umkrystallisiert. Es schmilzt dann leichter nieder und das lästige Aufschäumen und Verkohlen der Masse gegen Ende der Operation wird, weil von vornherein eine Ueberhitzung erschwert ist, eher vermieden. — Die Reduction des Nitronitrils mit Zinn und Salzsäure lieferte im Einklang mit den früheren Resultaten ein Gemenge von Amidonitril und Amidoamid. Krystallisation der Chlorhydrate — das *o*-Amidobenzonitrilchlorhydrat ist in Wasser schwerer löslich —, fractionirte Destillation, auch solche mit überhitztem Wasserdampf, wobei das Amid wesentlich langsamer und erst bei höherer Temperatur übergeht, hatten nicht den gewünschten Erfolg, d. h. eine leichte und absolute Trennung beider Körper zu bewirken. Am geeignetesten erwies sich noch die Trennung mittels der Zinnchlorürdoppel-salze; doch auch dieser Weg wurde verlassen, als in der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure sich eine ausgezeichnete Methode bot zur Darstellung reinen *o*-Amidobenzonitrils. Die Ausbeute an solchem (Schmp. 47°) betrug die Hälfte des angewandten Nitronitrils.

¹⁾ Diese Berichte 28, 149.

o-Amidobenzylamidoxim.

19.5 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in wenig Wasser, werden mit einer Lösung von 7.2 g Natrium in 110 ccm absoluten Alkohols versetzt und mit 30 g *o*-Amidobenzonitril in Alkohol 8 Stunden auf 100° erhitzt. Zum Rückstande der alkoholischen Lösung werden 110 ccm 10 proc. Natronlauge gegeben und zur Entfernung von Amid und unverändertem Nitril wird erschöpfend ausgeäthert. Das *o*-Amidobenzylamidoxim wird darauf durch Kohlensäure abgeschieden, in Aether aufgenommen und der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand aus Benzol umkristallisiert; glänzende Blättchen vom Schmp. 84—85°. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Ausbeute 24 g aus reinem, gegen 10 g aus unreinem Nitril.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3O$.

Procente: C 55.63, H 5.96, N 27.82.

Gef. » » 55.44, » 6.17, » 28.18.

Das Pikrat krystallisiert in gelben Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 182° (uncorr.)

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3O \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 41.05, H 3.16.

Gef. » » 40.84, » 3.43.

Da anfangs bei Verarbeitung unreinen Nitrils das Amidoxim nur als zähes Oel resultirte, so wurde sein bei 196° (uncorr.) schmelzendes Chlorhydrat analysirt. In Wasser ist dasselbe spielend löslich, krystallisiert aus 25 pCt. Salzsäure, aber in feinen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3O \cdot 2HCl$.

Procente: C 37.5, H 4.91, N 18.75, Cl 31.69.

Gef. » » 37.26, » 5.17, » 18.99, » 31.91.

Dihydroketophentriazinoxim.

10.2 g *o*-Amidobenzylamidoximchlorhydrat werden in etwa 60 ccm Wasser gelöst, mit 6.2 g Salzsäure von 1.12 spec. Gew. und bei —5—0° mit 3.1 g Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt. Der Niederschlag wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert: Feine hellgelbe Nadeln vom Schmp. 181° (uncorr.), die beim Trocknen ein Molekül Krystallalkohol verlieren und sich hochgelb färben. Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Wasser, wenig in Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther und in den erstgenannten kalten Solventien. Ausbeute 6.2 g. Aus Salzsäure krystallisiert er als leicht dissociirendes Chlorhydrat vom Schmp. 151° (uncorr.). In kaltem Ammon ist der Körper unlöslich. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $C_7H_6N_4O$ zu:

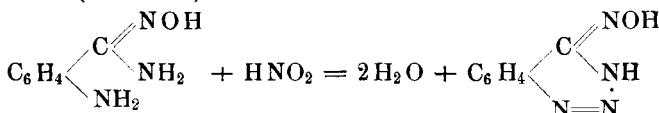
Analyse: Ber. Procente: C 51.85, H 3.7, N 34.56.
 Gef. » » 51.5, » 3.99, » 34.53.

Die Krystallalkoholbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_4O + C_2H_6O$.

Procente: C_2H_6O 22.11.
 Gef. » » 21.94.

Der Körper ist sowohl schwache Base als Säure. Seine schwach basische Natur im Vergleich zu dem stark basischen Amidoamidoxim, aus dem er entstanden, legt es nahe, dass die Amidogruppe des Kernes in Reaction getreten. Seine saure Natur muss er der unveränderten Oximidogruppe verdanken, da gemäss der Analyse nicht recht anzunehmen ist, dass eine der Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt sei. Endlich findet die in nachstehender Gleichung veranschaulichte Bildung dieser Substanz, die man als Dihydroketophen-triazinoxim zu bezeichnen hätte, ihr Analogon in der Entstehung von Benzazimid (vide oben) aus *o*-Amidobenzamid:



Reduction des Dihydroketophentriazinoxims.

Mit Natrium in absolutem Alkohol oder mit Natriumamalgam mit oder ohne Zusatz von Essigsäure werden aus dem Dihydroketophentriazinoxim ölige Basen erhalten, die weder selbst noch in ihren Salzen oder Doppelsalzen zur Krystallisation zu bringen waren. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure dagegen resultirte eine schön krystallisirende Base, die auch mit Zinnchlorür in Eisessig oder besser noch mit Zinnchlorür und verdünnter Salzsäure gewonnen wurde. Nach dem Entfernen des Zinns mittels Schwefelwasserstoff muss unter Einleiten von solchem die Flüssigkeit eingeeengt werden. Die Base wird unter Aether mit Soda in Freiheit gesetzt und durch häufiges Ausäthern der wässrigen Lösung entzogen. Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln war nicht immer ein Verschmieren der Substanz zu vermeiden. Der Aetherrückstand bildet, aus Benzol umkrystallisiert, glänzende Blättchen vom Schmp. 156° (unc.) Ausbeute 2 g aus 10 g Oxim. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, mässig in heissem Benzol, Chloroform und Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Sein Platindoppelsalz ist wenig beständig. Nach der Analyse kommt dem Körper die Formel $C_7H_7N_3$ zu:

Ber. Procente: C 63.16, H 5.26, N 31.58.
 Gef. » » 63.35, » 5.78, » 31.49, 31.55.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessig ergab auf die einfache Formel stimmende Werthe:

Ber. für $C_7H_7N_3$: 133.

Gef.: 117.

Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat krystallisiert aus Salzsäure in dicken Nadeln vom Schmp. 169° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3 \cdot HCl$.

Procente: HCl 21.53.

Gef. » » 21.38.

Das Sulfat, schwer lösliche Nadeln, schmilzt bei 225° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $2C_7H_7N_3 \cdot H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 26.93.

Gef. » » 27.16.

Das Pikrat, kurze Nadeln, schmilzt bei 241° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 43.09, H 2.76.

Gef. » » 43.45, » 3.1.

Die Isonitrilreaction giebt die Base nicht. Beim Kochen mit 67 pCt. Schwefelsäure wird sie nicht verändert. Selbst in stark salzsaurer Lösung erzeugt Nitrit einen gelben pulvriegen Niederschlag, der feucht leicht zum grossen Theil in Aether eingeht, dieser Lösung durch Kali mit blutrother Farbe wieder entzogen wird, aus welcher letzteren Lösung ihn Essigsäure abscheidet; doch tritt alsbald Zersetzung ein. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Kupfervitriollösung werden von der Base bereits in der Kälte, scheinbar energischer beim Kochen reducirt. Das hiermit erhaltene Oxydationsproduct der Base ist löslich in starker Salzsäure und fällt mit Ammoniak wieder aus, lud jedoch nicht zu weiterer Untersuchung ein.

Beim zweistündigen Erhitzen von 1 g Base und 2 g Benzoylchlorid in ätherischer Lösung wurde ein aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 182° (unc.) krystallisirendes Dibenzoylderivat erhalten.

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_3(CO C_6H_5)_2$.

Procente: C 73.9, H 4.44, N 12.31.

Gef. » » 74.36, » 4.75, » 12.35, 12.43.

1.2 g Base mit 2 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf $130-140^{\circ}$ erhitzt gaben beim Eingießen in Wasser ein Diacetyl derivat, das aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 179° (uncorr.) krystallisiert.

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_3(COCH_3)_2$.

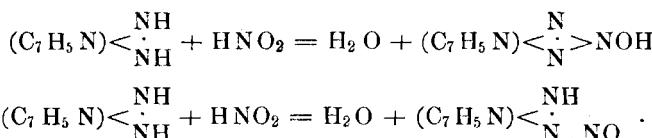
Procente: N 19.35.

Gef. » » 19.69.

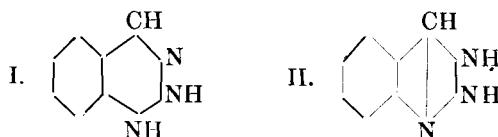
Durch Kochen mit Salzsäure wurde aus dem Diacetyl derivat die ursprüngliche Base wieder erhalten, wohingegen das Benzoylderivat sich gegen Salzsäure sowie gegen Schwefelsäure von 67 pCt. beständig zeigte.

Gemäß vorstehenden Resultaten enthält die Base von der Formel $C_7H_7N_3$ zwei Imidogruppen, da sie ein Dibenzoylderivat und ein durch Säuren in die ursprüngliche Base und Essigsäure spaltbares

Diacetyllderivat liefert, eine Amidogruppe aber ausgeschlossen ist, da der Körper die Isonitrilreaction nicht giebt. Erwägt man ferner, dass nur ein Molekül Salzsäure und gar nur ein Aequivalent Schwefelsäure von einem Molekül Base fixirt wird, so scheinen die Imidogruppen an einander zu haften und demgemäß in ihrer säurebindenden Kraft einander zu beschränken. Die Substanz wäre also den Hydrazinen zuzuzählen, womit ihr Verhalten gegen alkalische Kupferlösung übereinstimmt. Die Reaction mit salpetriger Säure möchte durch eine der folgenden Gleichungen wiedergegeben werden.



Beide Gleichungen erklären zur Genüge die Löslichkeit des Reactionsproductes in Kalilauge. Denn ist in dem Phenylhydrazin selbst das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Natrium ersetzbar, um wieviel mehr in dem zur Untersuchung stehenden Reductionsproducte, wenn dessen basische Natur durch den Eintritt einer Nitroso-gruppe abgeschwächt bzw. aufgehoben ist. Unter Berücksichtigung, dass im Dihydroketophentriazinoxim, von dem wir ausgegangen, sich die Gruppe :NC₆H₄C: findet, wäre dem Hydrazin eine der folgenden beiden Formeln zuzuweisen, von welchen wir der zweiten den Vorzug geben möchten in Anbetracht des für das Oxim gewählten Ausdrucks:



Der Körper wäre also *n*-Dihydro- β -phentriazin¹⁾ zu bezeichnen, wobei das vor den Namen gestellte »*n*« andeuten soll, das zwischen zwei Stickstoffatomen die Doppelbindung gelöst ist.

Weitere Vorschläge für die Nomenklatur hydrirter Phentriazine zu machen erscheint unzweckmässig, so lange die Stellung der gelösten Doppelbindung nicht unwiderleglich ermittelt ist. Mit den beobachteten Thatsachen steht diese Formel völlig im Einklang. Da die Oximidogruppe abgespalten war, so konnte man Ammoniak neben der Base nachweisen; doch ist auf diesen Umstand nicht grosses Gewicht zu legen, denn bei der mässigen Ausbeute an Hydazinderivat konnte das Auftreten von Ammoniak auch in weitgehender Zersetzung eines Theiles des Dihydroketophentriazinoxims seinen Grund haben.

1) Diese Berichte 25, 445 und Journ. f. prakt. Chem. 38, 192.

o-Amidobenzylamidoxim und Essigsäureanhydrid.

6 g *o*-Amidobenzylamidoxim wurden mit 9 g Essigsäureanhydrid im Schwefelsäurebad 2 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser und der auf Amidoxim und Anhydrid berechneten Menge Natronlauge übergossen, mehrere Male mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit dünner Salzsäure gewaschen.

Der Aetherrückstand krystallisiert aus Ligroin in feinen Nadeln vom Schmp. 96°, die wenig löslich sind in heissem Benzol, Chloroform, Essigäther, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Ausbeute 3.2 g. Die Analyse verlangte die Formel $C_{11}H_{11}N_3O_2$:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O_2$.

Procente: C 60.37, H 5.03, N 19.35.

Gef. » » 60.61, » 5.79, » 19.21.

Beim Kochen mit Salzsäure von 1.12 spec. Gew. wird Essigsäure abgespalten. Das beim Eindampfen verbleibende Chlorhydrat schmilzt bei 178—179° (uncorr.)

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3O, HCl$.

Procente: HCl 17.26.

Gef. » » 16.92.

Die mit conc. Sodalösung aus selbigem abgeschiedene Base krystallisiert aus Chloroform oder Ligroin in kurzen Nadeln vom Schmp. 87°; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Ausbeute sehr gering.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3O$.

Procente: C 61.72, H 5.14, N 24.00.

Gef. » » 61.31, » 5.46, » 23.88.

Essigsäureanhydrid könnte die Condensation herbeiführen zwischen den beiden Amidogruppen oder zwischen einer derselben und der Oximidogruppe. Die erste Möglichkeit war durch die basische Natur des Verseifungsproductes ausgeschlossen. Ob nun ein Azoxim gebildet war oder die Oximidogruppe mit der aromatischen Amidogruppe verknüpft war, musste sich aus den Reactionen der freien Amidogruppe der Base ergeben. Diese liess sich diazotiren und der aus dem Diazokörper und β -Naphtylamin erhaltene Farbstoff krystallisiert aus Ligroin oder besser Benzol in scharlachrothen Blättchen mit grünlichem Reflex, die bei 153—154° (uncorr.) unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}N_5O$.

Procente: N 21.28.

Gef. » » 21.84.

Für β -Amidoazonaphthalin, das nach Nietzki¹⁾ bei 156° schmilzt und im Falle der Nichtdiazotirbarkeit der Base hätte entstehen

¹⁾ Diese Berichte 19, 1282.

müssen, berechnen sich 14.14 pCt. Stickstoff. Die untersuchten Substanzen sind demnach *o*-Amidobenzyläthenylazoxim und sein Acetyl-derivat.

Phtalonitril.

9 g reines *o*-Amidobenzonitrilchlorhydrat in 150 ccm Wasser und 18 g Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht werden unter guter Kühlung mit 4.1 g Natriumnitrit versetzt. Gleich auf Zusatz der ersten Tropfen Natriumnitritlösung tritt ein schmutzig-gelber, zum Schluss die Flüssigkeit breiartig erfüllender Niederschlag auf, der nach einigem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert wurde. Er bildet kleine gelbe Nadeln, die nach vorher beginnender Zersetzung bei 133° (unc.) schmelzen. In Aceton, Aether, Chloroform heissem Benzol und Eisessig ist der Körper leicht, in den letzten kalten Solventien mässig löslich.

Beim Kochen mit Alkohol tritt Zersetzung ein. Nach der Analyse lag *o*-Dicyandiazoamidobenzol vor.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_5$.

Procente: C 68.01, H 3.64, N 28.35.

Gef. » » 67.85, » 3.91, » 28.49.

An trockenem, nicht umkristallisierten Dicyandiazoamidobenzol wurden 5.8 g = 80 pCt. der Theorie erhalten. Die Bildung des entsprechenden Toluolderivates hat St. Niementowski¹⁾ beobachtet, dieser erklärt es für »wahrscheinlich, dass die Entstehung der Diazoamido Verbindungen von denjenigen Amidokörpern begünstigt ist, die einen neutralen oder nur wenig ausgesprochenen chemischen Charakter besitzen«. Natürlich konnte die Ausbeute an Phtalonitril unter diesen Umständen nur äusserst gering sein.

Zur Darstellung desselben wurde die oben erwähnte abgesaugte Flüssigkeit in eine siedende Kupfervcyanür-cyanalkaliumlösung eingetragen (15.5 g Kupfervitriol, 17.5 g Cyanalkalium von 98 pCt., 90 ccm Wasser).

Das Phtalonitril wird sofort mit Wasserdampf übergetrieben; es scheidet sich aus dem Destillate in feinen Nadeln ab, die aus Wasser oder Ligroin umkristallisiert werden können. Durch Aether ist dem Destillate noch eine kleine Menge Phtalonitril zu entziehen. Ausbeute 0.4 g. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, mässig in heissem Wasser und Ligroin. In Säuren und Alkalien ist er unlöslich.

Beim Erhitzen verbreitet er einen äusserst stechenden Geruch. Schmp. 141° (unc.). Die Analyse bestätigte die Formel $C_8H_4N_2$:

Analyse: Ber. Procente: C 75.0, H 3.13, N 21.87.

Gef. » » 74.88, » 3.11, » 21.59.

¹⁾ Diese Berichte 26, 49.

Aus der im Destillationskolben zurückgebliebenen, noch heiss filtrirten Flüssigkeit schieden sich beim Abkühlen gelblich-weiße Nadeln aus, die in Wasser sich nicht wieder lösten. Die Krystalle wurden abgesaugt, gut gewaschen, nach dem Trocknen mit Alkohol angerieben und ausgekocht und endlich mit Aether behandelt. Sie hinterliessen beim Glühen auf Platinblech einen Kupfer und Kalium enthaltenden Rückstand, gaben beim Kochen mit Kali eine Cyankalium enthaltende Lösung, wie durch die Berliner-Blau- und Rhodanreaction bewiesen wurde. Nach der Analyse lag ein Kupfercyanüreyankalium von der Formel $\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{KCN}$ vor.

Analyse: Ber. Procente: Cu 52.10, K 15.98, N 17.22.
Gef. » 51.95, 51.81, 52.32, » 16.22, 15.58, » 17.18.

Ein Salz von der Formel $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$ haben Schiff und Becchi¹⁾ beobachtet, und möchte das eben beschriebene mit jenem identisch sein. Auf eine Wasserbestimmung musste verzichtet werden, da ja die Substanz zur Reinigung mit Alkohol und Aether vorher zu trocknen war. Ihr Entstehen ist zurückzuführen auf das Auftreten freier Salzsäure in Folge der Bildung von Diazoamidokörper statt Diazochlorid.

Endlich wurden im Anschluss an diese Versuche zur Charakterisirung des *o*-Amidobenzonitrils einige seiner einfacheren Derivate dargestellt.

o-Acetylaminobenzonitril.

Da Eisessig auch beim längeren Kochen auf *o*-Amidobenzonitril nicht einwirkt, so wurde Letzteres (3 g) mit Essigsäureanhydrid (2.6 g) zwei Stunden auf dem Sandbade im gelinden Sieden erhalten. Auf Wasserzusatz wurde das Acetyl derivat in Flocken abgeschieden, die aus Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirten. Schmp. 133° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$.
Procente: N 17.5.
Gef. » 17.84.

o-Benzoylaminobenzonitril.

4 g *o*-Amidobenzonitril wurden mit 4.8 g Benzoylchlorid in ätherischer Lösung unter Zusatz von 2.5 g Kaliumcarbonat eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach dem Verjagen des Aethers hinterbliebene Masse wurde mit Sodalösung digerirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 216° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$.
Procente: N 12.61.
Gef. » 12.72.

¹⁾ Ann. d. Chem. 138, 35.

o-Cyanphenylharnstoff.

Der aus 1.6 g *o*-Amidobenzonitrilchlorhydrat und 1 g Kaliumcyanat erhaltene *o*-Cyanphenylharnstoff bildet, aus Amylalkohol umkrystallisiert, Blättchen, die noch nicht bei 300° schmelzen. Die Substanz ist in allen gewöhnlichen organischen Solventien, Alkohole ausgenommen, unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_7N_3O$.

Procente: N 26.08.

Gef. » » 26.42.

o-Cyandiphenylharnstoff.

3 g *o*-Amidobenzonitril und 3 g Phenylcyanat vereinigen sich in ätherischer Lösung unter lebhafter Reaction, die durch zeitweises Kühlen gemässigt werden muss, zu *o*-Cyandiphenylharnstoff; dieser scheidet sich aus der ätherischen Lösung ab, wird mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp. 194° (unc.); dieselben sind unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O$.

Procente: C 70.88, H 4.64, N 17.72.

Gef. » » 70.45, » 4.8, » 17.75.

o-Cyansulfocarbanilid.

2.4 g *o*-Amidobenzonitril wurden in alkoholischer Lösung mit 3 g Phenylsenföl zu *o*-Cyansulfocarbanilid combinirt und zur Beendigung der Reaction die Masse einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Der Körper brauchte zu seiner Lösung viel heissen Amylalkohol, aus dem er sich beim Erkalten pulvrig-krystallinisch abschied. In anderen Solventien ist er unlöslich; er schmolz noch nicht bei 300°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3S$.

Procente: C 66.4, H 4.35, N 16.6, S 12.65.

Gef. » » 66.22, » 4.74, » 16.72, » 12.84.

o-Dicyansulfocarbanilid.

4 g *o*-Amidobenzonitril, 15 ccm Alkohol und 10 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 24 Stunden auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Die nach dem Verdampfen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff hinterbleibende Masse wird mit verdünnter Salzsäure angerieben, mit Wasser gewaschen und dreimal aus Amylalkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert: gelblich-weiße, in allen organischen Solventien — ausgenommen Amylalkohol — schwer bezw. unlösliche Blättchen, die noch nicht bei 300° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}N_4S$.

Procente: S 11.51.

Gef. » » 11.94.

Die Ausbeute war äusserst mangelhaft; besser erhält man den Körper aus Amidonitril und xanthogensaurem Kalium in alkoholischer Lösung.