

das mit Kaliumäthylat das ursprüngliche Salz regenerirte. Auch umgekehrt konnte weder Dinitroäthan noch sein Kaliumsalz, z. B. durch stundenlanges Kochen mit Alkohol allein oder bei Anwesenheit von Mineralsäuren, in das Alkoholadditionsproduct umgewandelt werden.

Aehnlich der glatten Umsetzung des Nitroformsilbers mit Jodmethyl zu Trinitroäthan liess sich das Silbersalz auch analog durch Jodcyan, jedoch weit weniger glatt überführen in Cyannitroform, d. i. in das von Schischkoff zuerst erhaltene Trinitroacetonitril, $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$.

Dagegen verliefen Versuche, aus Nitroformsilber durch Reaction mit Benzyljodid Phenyltrinitroäthan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$, mit Chlor-kohlensäureester Trinitroessigester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$, und mit Bromessigester Trinitropropionsäureester, $\text{COOC}_3\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$, zu erhalten, so wenig einheitlich in dem erwarteten Sinne, dass auf ihre Beschreibung an dieser Stelle verzichtet werde.

84. A. Hantzsch und G. Osswald: Ueber Cyaniform.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Durch die erneute und genauere Untersuchung des vor einigen Jahren¹⁾ von H. Schmidtmann entdeckten Cyaniforms ist ein Vergleich dieses Tricyanmethans mit dem in der vorhergehenden Abhandlung behandelten Trinitromethan bezweckt und auch durchgeführt worden. Die Parallelie zwischen Nitroform und Cyaniform ist so überraschend, wie man es bei dem sonst recht verschiedenen Verhalten von Nitro- und Cyan-Verbindungen kaum erwarten sollte.

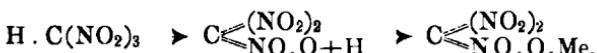
Cyaniform ist nicht nur eine deutlich ausgesprochene, sondern sogar eine äusserst starke Säure, und zwar anscheinend ebenso stark wie Nitroform. Seine Salze sind gleich denen des Nitroforms Neutral-salze, die nicht hydrolytisch gespalten sind.

Auch bei der Aetherification ist zwischen Cyaniform und Nitroform völlige Analogie vorhanden: Aus Cyaniformsilber erhält man ebenso wie aus Nitroformsilber »Kohlenstoffäther«, also z. B. durch Jodmethyl Tricyanäthan bzw. Trinitroäthan.

Diese Analogie im Verhalten wird auch durch Analogie der Constitutionsformeln auszudrücken sein. Wie das echte Nitroform, $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, so wird auch das echte Cyaniform, $\text{CH}(\text{CN})_3$, höchstens in wasserfreien Lösungsmitteln, bzw. in reinem Zustande existiren, wobei es sich zudem sehr rasch polymerisirt; wie die Ionen und Salze des Nitroforms der Isoreihe zugehören, so werden auch das ion-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1171.

sirte Cyanoform und die Cyanoformsalze tatsächlich vom Isocyanoform deriviren. Die Metalle werden mithin in beiden Fällen nicht am Kohlenstoff, sondern an dem negativeren Element gebunden sein, also beim Isonitroform am Sauerstoff, beim Isocyanoform am Stickstoff, was auch der Stellung der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff im periodischen System und der von Nef höchst wahrscheinlich gemachten Formel für das Cyanakalium, C : N . K, entspricht. Man gelangt somit zu folgender Formel für die Cyanoformsalze: $(CN)_2 \cdot C : C : N . Me$ und zu folgender Parallelie zwischen Nitroform und Cyanoform:



Echtes Nitroform. Isonitroform-Ionen. Isonitroformsalz.



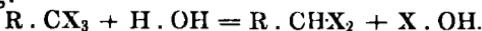
Echtes Cyanoform. Isocyanoform-Ionen. Isocyanoformsalz.

Sehr auffallend in jedem Falle bleibt die Thatsache, dass drei Cyangruppen — nach Umstellung einer derselben in die Isocyanegruppe — eine so ausserordentlich starke Säure erzeugen, die der Trichloressigsäure vergleichbar ist, um so mehr, als zwei Cyangruppen nur minimal acidificiren, wie aus der Untersuchung des neutral reagirenden Methylencyanids und seiner stark hydrolytisch gespaltenen Salze hervorgeht; auch das sogenannte Cyanoform-Alkoholat, d. i. der Imidoäther des Cyanoforms:



ist nur eine sehr schwache Säure.

Eine weitere Analogie zwischen Trinitro- und Tricyan-Derivaten besteht bei den aus beiden Reihen durch Alkylierung zu erhaltenen Kohlenstoffäthern. Beide zersetzen sich leicht im Sinne der Gleichung:



Methylnitroform oder Trinitroäthan spaltet sich also durch Alkalien leicht in Dinitroäthan und Salpetersäure:



Methylcyanoform oder Tricyanäthan spaltet sich leicht primär in Dicyanäthan und Cyansäure:



Das Dicyanäthan wurde allerdings nur indirect, nämlich durch Ueberführung in Isobernsteinsäure nachgewiesen; dafür liess sich aber aus dem analogen Benzylcyanoform, $C_6H_5 . CH_2 . C(CN)_3$, direct das Dicyanderivat, $C_6H_5 . CH_2 . CH(CN)_2$, also Benzylmalonitril, unter Freiwerden von Cyansäure, bezw. Kohlensäureanhydrid und Ammoniak, isoliren.

Einige specielle Eigenthümlichkeiten des Cyanoforms werden in dem folgenden experimentellen Theil noch erwähnt werden.

Experimentelles.

Cyanoform

wurde nach Schmidtmann¹⁾ aus dem Dinatriumsalz des Methylen-cyanids dargestellt. Das Chlorcyan wurde jedoch durch das glatter reagirende und nach Scholl²⁾ leicht zugängliche Bromcyan ersetzt.

Beim Zusatz von Aether zu der angesäuerten wässrigen Cyanoformnatriumlösung entstehen, wie schon Schmidtmann als merkwürdig hervorhob, drei Schichten. Es befindet sich nämlich zwischen der wässrigen und der ätherischen Flüssigkeit eine grünlich-gelb gefärbte, ölige Zwischenschicht, welche erst durch sehr viel Aether verschwindet und nach Schmidtmann die Hauptmenge des Cyanoforms enthält. Wir haben dieses eigenthümliche Phänomen, das an das Verhalten der Silicoduodeciwolframsäure und an F. A. H. Schreinemaker's³⁾ Beobachtungen über die Phasen zwischen Wasser, Aether und Aethylencyanid erinnert, etwas genauer verfolgt. Der Einfluss der Temperatur auf das Verhältniss der drei Schichten ergiebt sich aus folgendem Schätzungsversuch: Ein mit Theilung versehenes, mit Glasstopfen verschließbares Standgläschen wurde mit angesäuertem Wasser (Schicht I), der grünlich-gelben Cyanoformzwischenschicht (Schicht II) und mit Aether (Schicht III) gefüllt und nach jedesmaligem Umschütteln die Schichtenhöhe bei verschiedenen Temperaturen abgelesen. Wie man aus der folgenden Tabelle sieht, ist gerade bei mittlerer Temperatur das Verhältniss der Schichten wenig veränderlich; bei höherer Temperatur wird die Zwischenschicht in zunehmendem Maasse von der ätherischen absorbiert, während bei niedriger Temperatur das umgekehrte Verhalten statthat. Die wässrige, saure Schicht verändert ihr Volumen kaum.

Tabelle.

Temperatur	Höhe in mm			Summe der Höhen in mm
	Schicht I.	Schicht II.	Schicht III.	
- 13°	17.0	18.0	6.0	41
- 6°	18.0	19.0	5.0	42
+ 1°	17.5	19.5	5.5	42.5
+ 7°	17.0	19.0	7.0	43.0
+ 10°	17.0	18.5	7.5	43.0
+ 16°	17.0	17.0	9.0	43.0
+ 19°	16.0	15.5	11.5	43.0
+ 25°	16.0	14.5	12.5	43.0
+ 28°	16.5	15.0	13.5	45.0

¹⁾ Diese Berichte 29, 1171.

²⁾ Diese Berichte 29, 1823.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1898, 543.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung der mittleren Schicht wurden zunächst bestimmte Mengen derselben, die sich ohne erhebliche Gewichtsabnahme abwägen liessen, in Wasser gelöst und mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert. Drei Versuche, mit 1.1483, 2.1267 und 0.7148 g Substanz von verschiedenen Darstellungen angestellt, ergaben 9.13, 9.38 und 9.56 pCt., also im Mittel 9.36 pCt. Cyanoform. Sodann wurde in einer gewogenen Menge Mittelschicht durch Zusatz überschüssigen Aetzalkes das Cyanoform und das Wasser gebunden. Aus dieser Gewichtszunahme wurde die Menge des Wassers bestimmt, und die Differenz als Aether angesehen.

Die so erhaltenen Werthe stimmen in Anbetracht der unvermeidlichen Fehlerquellen genügend auf die Formel



Ber. 9.01 pCt. Cyanoform; 17.80 pCt. Wasser; 73.29 pCt. Aether.

Gef. 9.36 pCt. Cyanoform; 17.96 pCt. Wasser; 72.96 pCt. Aether.

Es kann also die Zusammensetzung der Zwischenschicht bei mittlerer Temperatur approximativ durch genannte Formel ausgedrückt werden. Hervorzuheben ist noch, dass die Zusammensetzung der Zwischenschicht von dem Volumen der übrigen beiden Schichten wenig beeinflusst wird, da die analysirten Zwischenschichten nicht nur mit wechselnden Mengen von Aether, sondern auch aus angesäuerter wässriger Cyanoformnatriumlösung von wechselnder Concentration erzeugt worden waren.

Verhalten der wässrigen Cyanoformlösung.

Während das reine, unverdünnte Cyanoform nach Schmidtmann sich ausserordentlich rasch zu einer gelben, krystallinischen Masse polymerisiert, was am besten beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung beobachtet werden kann, ist Cyanoform in wässriger Lösung ausserordentlich stabil. Derartige Lösungen stellten wir uns am bequemsten durch Digeriren von Cyanoformsilber mit einer zur Zersetzung nicht genügenden Menge Salzsäure dar. Das erhaltene Filtrat, die »Isocyanoform«-Lösung, ist stets schwach grünlich gelb gefärbt. Diese Färbung kann zwar, wie schon Schmidtmann zeigte, durch Kochen mit Thierkohle beseitigt werden, tritt aber unter dem Einfluss der Luft bald wieder auf.

Mit Natronhydroxyd ist die Cyanoformlösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator scharf titrbar. Der Titer geht weder beim Stehen, noch beim Aufsieden zurück. Auch durch verdünnte Säuren und Alkalien wird die wässrige Cyanoformlösung in der Hitze nicht zerstört. Mit Wasserdampf ist Cyanoform garnicht flüchtig.

Leitfähigkeitsbestimmungen.

Zu den Leitfähigkeitsbestimmungen wurden die auf die erwähnte Weise aus Cyaniformsilber und Salzsäure erhaltenen Lösungen titriert, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und nun bei 0° und 25° in den bekannten Verdünnungen gemessen. Zur Ermittelung des Grenzwertes wurde die durch Neutralisation der Cyaniformlösung mit Natron und Phenolphthalein erhaltene Cyaniformnatriumlösung sowohl bei 0° als auch bei 25° gemessen. Der Tabelle sind die nach Bredig's empirischer Regel berechneten Grenzwerte hinzugefügt.

Isocyaniformnatrium.

v	64	128	256	512	1024
μ bei 25°	81.6	83.7	85.1	87.1	87.5
ber. $\mu \infty$ bei 25°	92.6	91.7	91.1	91.1	90.5; im Mittel 91.4
μ bei 0°	41.3	43.1	44.6	46.0	47.5

Auffallend ist bei diesen Werthen erstens, dass die aus den Einzelmessungen extrapolirten Grenzwerte nicht annähernd denselben Werth geben, sondern mit der Verdünnung nicht unerheblich schwanken; zweitens, was damit zusammenhangt, dass die Differenz $\Delta_{1024-64}$ bei 25° nur rund sechs Einheiten beträgt und nicht grösser ist, als dieselbe Differenz bei 0° . Allein das in der folgenden Tabelle wiedergegebene Resultat wird durch diese vorläufig unerklärlichen Abweichungen nicht beeinflusst. In dieser Tabelle bedeutet β den nach der Formel $\frac{\mu_{25^\circ} - \mu_0}{\mu_{25^\circ} \cdot 25}$ berechneten Temperaturcoefficienten.

Isocyaniform.

v	32	64	128	256	512	1024
μ bei 25°	389.6	346.5	351.1	354.7	356.9	358.3
μ bei 0°	215.9	219.3	222.0	223.2	225.6	225.1
$\beta (0^\circ - 25^\circ)$	0.0146	0.0147	0.0147	0.0148	0.147	0.0149; im Mittel 0.0147.

Wie man sieht, ist Cyaniform äusserst stark sauer, also schon bei mässiger Verdünnung so wenig vom Grenzwerte des Leitvermögens entfernt, dass sich eine Dissociationconstante wegen Versagens des Verdünnungsgesetzes nicht berechnen lässt. Hervorzuheben ist ferner, dass der Temperaturcoefficient des Cyaniforms sich von dem der Salzsäure (0.0144) nicht wesentlich unterscheidet.

Eine partielle intramolekulare Umlagerung in diesen »Isocyaniformlösungen« etwa zu echtem Cyaniform ist also schon mit Rücksicht auf diesen kleinen Temperaturcoefficienten ganz unwahrscheinlich¹⁾.

Die genaue Berechnung des Grenzwertes für Isocyaniform und des Dissociationsgrades ist deshalb nicht möglich, weil die grundlegende

¹⁾ Vergleiche die vorhergehenden Arbeiten von A. Hantzsch und von A. Hantzsch und Rinkenberger.

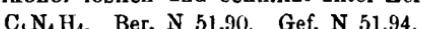
Zahl, die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes, von verschiedenen Autoren stark abweichend gefunden wurde. So hat Ostwald bekanntlich α für H bei $25^\circ = 325$ gefunden, während sich aus den Messungen von Kohlrausch für dieselbe Temperatur α zu 313.8 berechnet; aus ersterer Zahl erhält man μ_∞ für Isocyanoform = 367.0; aus letzterer = 356.0. Wie stark dies auf die Berechnung des Dissociationsgrades ($100 m = 100 \cdot \frac{\mu v}{\mu_\infty}$) einwirkt, zeigt sich aus folgender Nebeneinanderstellung:

	v	32	64	128	256	512	1024
100 m für 25°		92.5	94.4	95.7	96.7	97.3	97.6
100 m $\rightarrow 0^\circ$		93.0	94.5	95.7	96.2	97.2	97.0
		μ_∞ bei $25^\circ = 367.$					
100 m für 25°		95.4	97.3	98.6	99.6	100.3	100.6
100 m $\rightarrow 0^\circ$		95.9	97.4	98.6	99.1	100.2	100.0
		μ_∞ bei $25^\circ = 356.$					

Die Grenzwerte für 0° sind mit Hilfe des mittleren von uns gefundenen Temperaturcoefficienten nach der Formel von Kohlrausch berechnet.

Es wäre sehr wünschenswerth, dass die grundlegende Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei 0° und 25° von berufener Seite einheitlich fixirt würde.

Isocyanoformammonium, $(CN_2) : C : C : N \cdot NH_4$, ist bisher noch nicht beschrieben worden. Es ist leicht zu erhalten durch Sättigung der Cyanoformzwischenschicht mit Ammoniakgas und Krystallisation im Exsiccator. Das feste, schön krystallisierte Salz ist auch etwas in Alkohol löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 183° .



Dieses völlig normale Salz wurde nur deshalb analysirt, weil es unter gewissen Bedingungen ein flüssiges Ammoniakkadditionsproduct bildet. Beim Ueberleiten von trocknem Ammoniak verwandelt sich nämlich das trockne Salz in ein dickes, farbloses Oel, das an der Luft rasch wieder unter Ammoniakverlust und Regeneration des ursprünglichen festen Salzes erstarrt. Die nur annähernd durch Wägen in einer Ammoniakatmosphäre bestimmbarer Gewichtszunahme betrug 32.7 pCt. Da die Formel $[C_4N_3 \cdot NH_4 + 2NH_3] 31.5$ pCt. Ammoniak verlangt, so ist dieselbe damit wohl genügend sicher bestimmt. Cyanoformammonium zeigt mithin bezüglich der Ammoniakkadditionsfähigkeit Analogie mit dem Ammoniumnitrat, das bekanntlich¹⁾ ebenfalls eine flüssige Verbindung mit Ammoniak giebt.

Das Verhalten des wasserfreien Cyanoforms zu Ammoniak konnte deshalb nicht studirt werden, weil es sich in allen völlig wasserfreien

¹⁾ Raoult, Compt. rend. 76, 1261; Divers, Zeitschr. für physikal. Chem. 26, 430.

Flüssigkeiten äusserst wenig löst. Aus seiner ätherischen Lösung wird durch Ammoniak das zuletzt erwähnte, ölige Ammoniakadditionsproduct gefällt.



Von den Schmidtmann'schen, sehr beständigen Alkoholverbindungen des Cyanoforms wurde die des Aethylalkohols auf saure Beschaffenheit untersucht. Die wässrige Lösung derselben ist im Unterschiede von der des Cyanoforms von völlig neutraler Reaction. Erst beim längeren Kochen wird sie sauer, da alsdann langsam Cyanoform regenerirt wird. Der Körper wird von Ammoniak nicht gelöst, wohl aber schon von kalter Natronlauge. Aus dieser Lösung wird beim sofortigen Ansäuern die unveränderte Substanz gefällt, während nach einiger Zeit keine Fällung mehr eintritt, weil alsdann Cyanoform regenerirt worden ist, welches aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung als Cyanoformsilber gefällt und identifizirt wurde.

$\text{C}_4\text{N}_3\text{Ag}$. Ber. Ag 54.48. Gef. Ag 54.04.

Zweifellos gehört dieses Alkoholanlagerungsproduct in die Gruppe der Imidoäther, da seine sämtlichen Eigenenschaften mit seiner Auffassung als Dicyanacetimidoäthyläther übereinstimmen. Durch Ersatz des Imidwasserstoffes bildet er unbeständige Salze, die stark hydrolytisch gespalten sind; er ist dabei aber ebenso wenig eine eigentliche Säure wie das ebenfalls nur zwei Cyangruppen enthaltende Methylen-cyanid. Erst wenn durch Wiederabspaltung des Alkohols die dritte Cyangruppe wieder hergestellt ist, tritt die eigentliche Säure, das Iso-cyanoform, auf.

Methylcyanoform (Tricyanäthan), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}:(\text{CN})_3$.

Cyanoformnatrium reagiert garnicht, Cyanoformsilber erst bei höherer Temperatur mit Jodmethyl.

Cyanoformsilber wird im zugeschmolzenen Rohre mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl und etwas absolutem Aether zehn Stunden lang bei 75° digerirt. Die von den Silbersalzen abfiltrirte Flüssigkeit muss wegen der Flüchtigkeit des Tricyanäthans sehr rasch verarbeitet werden und zwar werden der Aether und das überschüssige Jodmethyl am besten nicht durch Destillation, sondern durch Aufblasen eines kräftigen Luftstromes auf die in einer flachen Schale befindliche Lösung möglichst rasch entfernt. Durch die hierbei erzeugte Kälte und die Kürze der Operationsdauer wird dem Verdampfen des Methylcyanoforms am erfolgreichsten entgegengewirkt. Es verflüchtigt sich indessen auch so theilweise, denn die Aetherdämpfe reizen ausserordentlich stark zu Thränen. Der Verdampfungs-rückstand stellt lange, schwach gelbliche Nadeln dar, die auch noch nach dem Abpressen und Abwaschen mit Ligroin gelblich bleiben und

erst durch nochmaliges Lösen in Aether und Verdunsten — allerdings unter erheblichem Verlust — fast farblos erhalten werden, während sich der Schmelzpunkt nicht wesentlich erhöht. Andere Reinigungsversuche waren wegen der bedeutenden Löslichkeit, Flüchtigkeit und Zersetzungserfolglos.

Zur Analyse ist die Substanz kurze Zeit über Schwefelsäure zu trocknen.

$C_5N_3H_3$. Ber. C 57.07, H 2.87, N 40.06.

Gef. » 57.30. » 3.85, » 39.95.

Die Ausbeute an Tricyanäthan ist äusserst gering; sie beträgt, trotz vielfacher Variation des Darstellungsmodus, kaum mehr als 10 pCt. der berechneten.

Tricyanäthan schmilzt bei 93.5° und sublimirt beim sehr vorsichtigen Erhitzen in schönen, langen, farblosen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Es ist in allen organischen Flüssigkeiten mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich, jedoch im Gegensatz zum Cyanoform nicht löslich in Wasser. Mit Wasserdampf ist es nur zum kleinsten Theil unverändert flüchtig; die Hauptmenge erleidet eine Zersetzung und zwar wohl primär nach der im ersten Theile angegebenen Gleichung in Aethylidencyanid und Cyansäure. Es lassen sich nämlich beim Kochen mit Wasser Kohlensäureanhydrid und Ammoniak, die Zersetzungspoducte der Cyansäure, nachweisen. Der durch Abdampfen concentrirte Rückstand erstarrte über Schwefelsäure langsam zu einer leicht zerfließlichen Krystallmasse, die unscharf zwischen 60° und 65° schmolz. Obgleich dieselbe wegen schwieriger Beschaffung von genügenden Mengen Ausgangsmaterial nicht näher untersucht werden konnte, so erinnert sie doch in ihrer Wasserlöslichkeit und neutralen Reaction sehr an das Methylencyanid, dürfte also wohl im Wesentlichen aus Aethylidencyanid bestehen, um so mehr, als das analoge Benzylcyanoform hierbei wirklich Benzylmethylencyanid liefert. Auch spricht hierfür, dass aus Tricyanäthan durch Natron nach dem folgenden Versuche Isobernsteinsäure entsteht.

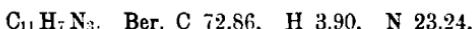
Tricyanäthan löst sich langsam und in der Kälte ohne Ammoniakentwicklung in Natronlauge; säuert man diese Lösung mit Salzsäure an, so tritt der intensiv stechende Geruch von Cyansäure auf. Beim Kochen der alkalischen Lösung entwickelt sich viel Ammoniak; wird bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhitzt, dann angesäuert und ausgeäthert, so hinterbleiben nach dem Concentriren und völligen Verdunsten im Exsiccatore schön weisse Krystalle, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 130° und alle übrigen Eigenschaften als Isobernsteinsäure erwiesen.

Benzylcyanoform (Tricyanäthylbenzol), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \ddot{C}(CN)_3$.

Während Jodmethyl auf Cyanoformsilber selbst beim Kochen nicht reagiert, wirkt Benzyljodid schon bei gewöhnlicher Temperatur

so heftig, dass zur Darstellung des Benzylesters die zuerst in einem-offenen Einschmelzrohr befindliche ätherische Benzyljodidlösung in einer Kältemischung mit einem Ueberschuss von Cyanformsilber ver-setzt werden muss. Nach dem Zusammelzen des Rohres lässt man erst einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzt schliesslich nach sechs Stunden im siedenden Wasserbade. Das nach-dem Erkalten erhaltene ätherische Filtrat der Silbersalze, welches trotz des im Ueberschuss angewendeten Cyaniformsilbers noch äusserst heftig nach Benzyljodid riecht, hinterlässt beim Verdunsten ein theil-weise erstarrndes Oel, das nach dem Abpressen und Waschen mit Ligroin aus Chloroform in gelblichen Nadeln krystallisiert.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab:



Gef. » 71.80, » 4.90, » 23.44.

Der Fehlbetrag von mindestens 1 pCt. Kohlenstoff liess sich auch bei wiederholt frisch dargestellten Präparaten nicht verringern; die-selben zeigten im Gegentheil meist noch grössere Differenzen, während der Wasserstoffgehalt bis auf + 0.21 pCt. herabgedrückt werden konnte.

Tricyanäthylbenzol schmilzt ohne Zersetzung bei 138°, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, sublimirt aber beim vorsich-tigen Erhitzen. Es ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, auch in heissem Ligroin löslich, unlöslich dagegen selbst in heissem Wasser.

Gegen heisses Wasser ist Benzylcyanoform also beständiger als Methylcyanoform; indessen tritt die analoge Reaction, nämlich Ab-spaltung einer Cyangruppe als Cyansäure, leicht in alkoholischer Lösung ein. Man braucht diese unter Erwärmern bereitete Lösung nur bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit lose verschlossen stehen zu lassen, um bei dieser sehr langsamem Verdunstung grosse, farblose, tafelförmige Krystalle zu erhalten. Die bräunlich-gelbe Mutterlauge giebt nach langem Stehen abermals eine farblose Krystallisirung. Der abgeschiedene Körper erwies sich als reines



$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2.$ Ber. C 76.85, H 5.17, N 17.98.

Gef. » 76.93, » 5.27, » 18.13.

Benzylmalonitril reagirt neutral, schmilzt unzersetzt bei 78—79° und ist in Alkohol und warmem Aether löslich, unlöslich in Wasser. Beim Kochen von Benzylmalonitril wie auch von Benzylcyanoform mit Natronhydrat bildet sich unter Ammoniakentwickelung Benzyl-malonsäure. Diese wurde isolirt und nach einmaligem Umkrystalli-siren aus Benzol durch den Schmp. 117.5° identifizirt.

Die Versuche, durch Einwirkung von Jodcyan auf Cyanoform-silber zum Tetracyankohlenstoff zu gelangen, verliefen ebenso resultatlos wie die, welche Schmidtman mit Chlorcyan angestellt hatte.

Einige Versuche über die Salzbildungsfähigkeit und saure Natur des Cyanamids und seiner Verwandten seien zum Schluss kurz angefügt, zumal sie wenig Bemerkenswerthes ergaben, namentlich nicht mit Bezug auf die Frage, ob etwa bei der Salzbildung der Cyanamide intramolekulare Umlagerungen erfolgen.

Cyanamid reagirt neutral, sein Mononatriumsalz stark alkalisch. Wegen der weitgehenden Hydrolyse dieses Salzes lässt sich Cyanamid nicht titiren.

Dasselbe gilt vom sogenannten Dicyandiamid, dem Cyanguanidin, und dem Tricyantriamid.

Phenylcyanamid dagegen reagirt gegen Lakmus, nicht aber gegen Methyloange, sehr schwach sauer und lässt sich mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge und Phenolphthalein als Indicator scharf titiren, wobei jedoch die Röthung des Phenolphthaleins schon nach Hinzufügen von $\frac{2}{3}$ der berechneten Menge Alkali auftritt, also in wässriger Lösung das neutral reagirende Salz:

$([C_6H_5 \cdot N Na \cdot CN]_2 + C_6H_5 \cdot NH \cdot CN)$,
existirt. Das normale

Phenylcyanamidkalium, $C_6H_5 \cdot NK \cdot CN$, wird aus den mit einander vermischten, absolut alkoholischen Lösungen der Componenten durch Aether als weisser Niederschlag von sehr stark alkalischer Reaction gefällt:

$C_7H_5N_2K$. Ber. 25.04 K. Gef. 24.47 K.

85. Heinrich Biltz:
Triphenylvinylalkohol oder Triphenyläthanon.
(Eingegangen am 10. Februar.)

In einer Untersuchung über die Einwirkung von Chloral auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid¹⁾ fand ich vor einigen Jahren einen Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O$, den ich seinem Verhalten nach als Triphenylvinylalkohol, $(C_6H_5)_2C:C(OH).C_6H_5$, ansprach. Ein Körper von der gleichen Zusammensetzung und, so weit die kurze Mittheilung²⁾ erkennen lässt, von den gleichen Eigenschaften ist von O. Saint-Pierre bei der Verseifung einer aus Di-

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte **26**, 1952 (1893). Ann. d. Chem. **296**, 242 (1897).

²⁾ O. Saint-Pierre, Bull. soc. chim. [3] **5**, 292 (1891).