480. W. Landsberger: Einige Abkömmlinge des *o*-Tolunitrils.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. November.)

Anlässlich einer Untersuchung über Pseudophtalimidin, Phtalimidin und *o*-Cyanbenzylamin, -über welche Hr. Prof. Gabriel mit mir¹⁾ berichtet hat, habe ich einige ebenfalls aus *o*-Tolunitril erhaltliche Verbindungen dargestellt, die ich im Folgenden kurz beschreiben will.

I. Nitrirung des *o*-Tolunitrils.1. 4-Nitro-*o*-tolunitril, $C_6H_3(CH_3)(CN)(NO_2)$.

Zu 6 g *o*-Tolunitril wurden allmählich 30 ccm entrötheter, rauchender, durch eine Kältemischung gekühlter Salpetersäure hinzugefügt und die erhaltene gelbe Lösung auf zerstoßenes Eis gegossen. Es fielen weisse Flocken (7.5 g Rohproduct) aus, die durch Umkrystallisiren aus siedendem 95-procentigem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 105° anschossen. Sie sind leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol und heissem Alkohol, schwerer in Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Wasser, sehr schwer in Petroläther und sublimiren schon bei 100° zu feinen, langen Nadeln.

I. 0.1764 g Sbst.: 0.3793 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

II. 0.1640 g Sbst.: 23.6 ccm N (13°, 769.5 mm).

 $C_6H_5N_2O_2$. Ber. C 59.26, H 3.70, N 17.28.

Gef. » 58.64, » 4.08, » 17.26.

2. 4-Nitro-*o*-toluylsäureamid, $C_6H_3(CH_3)(CO.NH_2)(NO_2)$.

Zur Ueberführung in das Amid wurden 2 g Nitronitril in 12 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, und die Lösung ungefähr 1½ Stunden auf einem Wasserbade erwärmt. Als man die erkaltete Flüssigkeit in Eiswasser goss, fiel Nitrotoluylsäureamid aus, das sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigen liess.

Die Substanz stellt weisse, feine, glänzende Nadeln dar, die in Aceton, heissem Essigester, Alkohol, Wasser und Eisessig leicht, in Aether und Ligroin dagegen nur sehr schwer löslich sind. Schmp. 173°.

I. 0.1854 g Sbst.: 0.3648 g CO₂, 0.0762 g H₂O.

II. 0.1767 g Sbst.: 23.24 ccm N (18°, 771 mm).

 $C_8H_8N_2O_3$. Ber. C 53.33, H 4.44, N 15.56.

Gef. » 53.66, » 4.57, » 15.46.

Die angegebene Stellung der Nitrogruppe folgt aus der Beobachtung, dass das Amid durch rauchende Salzsäure bei 100° zu der bei 179° schmelzenden 4-Nitro-*o*-toluylsäure verseift wird.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2732.

3. 4-Amino-*o*-tolunitril, $C_6H_3(CH_3)(CN)(NH_2)$.

Man löst 6 g rohes 4-Nitro-*o*-tolunitril in siedendem, absolutem Alkohol, fügt zu der heissen Lösung etwa 10 g granulirtes Zinn und giesst rauchende Salzsäure in kleinen Portionen so lange hinzu, bis eine Probe der Lösung auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr giebt. Darauf wird heiss vom Zinn abfiltrirt und das Filtrat mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung des Zinnoxiduls versetzt. Den ungelöst gebliebenen, schwach röthlich gefärbten Körper (4.1 g) gewinnt man durch Umkrystallisiren aus siedendem Petroläther in weissen, filzigen Nadeln vom Schmp. 88° , die sich an der Luft gelb färben. Sie sind in Petroläther sehr schwer, in heissem Wasser schwer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1224 g Sbst.: 0.3256 g CO_2 , 0.0694 g H_2O .

$C_8H_8N_2$. Ber. C 72.73, H 6.06.

Gef. » 72.55, » 6.30.

Das Chlorhydrat, $C_8H_8N_2 \cdot HCl$, wurde durch Eindampfen der Base mit Salzsäure und nachheriges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol als glänzende, gelblich-weiße Nadeln erhalten, die nach vorangehender partieller Zersetzung bei ca. 220° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmolzen.

0.1577 g Sbst.: 0.1322 g $AgCl$.

$C_8H_8N_2Cl$. Ber. Cl 21.02. Gef. Cl 20.74.

Das Pikrat, $C_8H_8N_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, erhält man in citronengelben, concentrisch gruppirten Nadelchen, die zwischen 177° und 179° unter Braunfärbung schmelzen.

0.1644 g Sbst.: 28.42 ccm N (22° , 752 mm).

$C_{14}H_{11}N_5O_7$. Ber. N 19.39. Gef. N 19.46.

Das Platinsalz, $2(C_8H_8N_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$, bildet braungelbe Krystalle, die sich oberhalb 240° allmählich zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

0.1645 g Sbst.: 0.0465 g Pt.

$C_{16}H_{18}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 28.83. Gef. Pt 28.27.

II. *o*-Cyanbenzylchlorid und Anilin.

Während der *m*- und auch der *p*-Cyanbenzaldehyd¹⁾ schon seit einer Reihe von Jahren bekannt sind, ist der *o*-Cyanbenzaldehyd noch nicht isolirt worden, trotzdem seine Untersuchung gerade nach mehreren Seiten hin von Interesse zu werden verspricht. Es erschien möglich, den *o*-Cyanbenzaldehyd ausser nach der üblichen Methode durch Oxidation von *o*-Cyanbenzylchlorid mittels Kupfernitrat, über deren Erfolglosigkeit Theodor Posner²⁾ übrigens inzwischen ausführlich be-

¹⁾ Reinglass, diese Berichte 24, 2421.

²⁾ Diese Berichte 30, 1693.

richtet hat, aus dem *o*-Cyanbenzylanilin zu erhalten. Ich versuchte also demnächst diese Base aus *o*-Cyanbenzylchlorid und Anilin darzustellen.

1. *o*-Cyanbenzylanilin, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

6 g *o*-Cyanbenzylchlorid werden allmählich in etwa 14 ccm auf ca. 90° erhitztes Anilin eingetragen. Das Chlorid löst sich sofort auf. Die dunkelbraune Lösung wird noch ca. 1 Stunde auf dieser Temperatur erhalten und mit etwas mehr, als der berechneten Menge Natronlauge versetzt. Das überschüssige Anilin treibt man ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und filtrirt von einigen, nicht gelösten Flocken. Aus dem Filtrat fällt Kalilauge eine schmutzige Masse, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute ist annähernd die theoretische, das erhaltene Product fast weiss. Es ist im Wasser unlöslich, in Aether schwer, in heissem Benzol, Aceton, Alkohol leicht löslich. Schmp. zwischen 124° und 126°.

I. 0.1430 g Sbst.: 0.4242 g CO_2 , 0.0795 g H_2O .

II. 0.1382 g Sbst.: 16.7 ccm N (25°, 758.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 80.77, H 5.77, N 13.46.

Gef. » 80.90, » 6.17, » 13.52.

Das Chlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, wird aus seiner Lösung in siedendem Essigester, dem man einige Tropfen Alkohol zugesetzt hat, durch Aether als weisser, amorpher Niederschlag gefällt, der bald zu Prismen erstarrt, und zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es färbt sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen schon gegen 120° grau, dann braun und zersetzt sich vollständig bei 238°.

0.1490 g Sbst.: 0.0866 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 14.49. Gef. Cl 14.38.

Das Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, fällt in schwer löslichen, gelben Nadelchen aus. Er schmilzt nach vorangehender Braunfärbung bei 186°.

0.1435 g Sbst.: 21 ccm N (25° und 760 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_7$. Ber. N 16.02. Gef. N 16.33.

Das Platinat, $(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, bildet orangefarbene, wetzsteinförmige Krystalle, die sich bei ungefähr 223° zersetzen.

0.1639 g (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet): 0.0384 g Pt.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 23.53. Gef. 23.40 pCt.

2. Versuche zur Darstellung des *o*-Cyanbenzaldehyds.

Um aus dem *o*-Cyanbenzylanilin den *o*-Cyanbenzaldehyd zu erhalten, versuchte ich auf demselben Wege vorzugehen, welchen A. Berg¹⁾ beschrieben hat. Jener französische Forscher hat, um die Constitution

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 6, 3, 289 und Bull. de la soc. Chim. 3, 17—18, 297.

von disubstituirten, secundären, fetten Aminen festzustellen, aus diesen durch Einwirkung von Unterchlorigsäure Chloramine dargestellt, welche beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Abscheidung von Chlorkalium in tertiäre Basen mit einer Aethylenbindung übergangen. Die so erhaltenen tertiären Basen addiren beim Kochen mit Mineralsäuren 1 Molekül Wasser, indem sie sich gleichzeitig in Aldehyd und primäre Base zerlegen:

Als ich nun zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem *o*-Cyanbenzylanilin die berechnete Menge einer neutralen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, welche ich durch Einleiten von Chlorgas in eine verdünnte, durch Eiswasser gekühlte Natronlauge erhalten hatte, hinzufügte, entstand keine Trübung. Setzte ich dagegen die Lösung des unterchlorigsauren Salzes im grossen Ueberschuss hinzu, so fiel ein milchiger, gelblich-weisser Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit fast vollständig wieder löste. Nach dem Hinzufügen von etwas Thierkohle wurde heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat concentrisch angeordnete, viereckige, schräg abgestumpfte Tafeln ab, die abgesaugt und im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Sie schmolzen bei 171°, um sofort wieder zu einer festen Masse zu erstarren, die bald darauf verpuffte. Auch beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft die Substanz.

0.1383 g Sbst.: 0.2901 g CO₂, 0.0591 g H₂O.

0.1738 g Sbst.: 15.2 ccm N (30°, 764 mm).

0.1524 g Sbst.: 0.0722 g AgCl.

C₁₄H₁₃N₂O₃Cl. Ber. C 57.45, H 4.44, N 9.57, Cl 12.11.

Gef. » 57.21, » 4.74, » 9.61, » 11.72.

Die Formel C₁₄H₁₃N₂O₃Cl entspricht dem chlorsauren *o*-Cyanbenzylanilin,

Thatsächlich lässt sich dieselbe Verbindung beim Vermischen der Lösungen von chlorsaurem Kalium und der salzsauren Base erhalten.

Ich versuchte nun, ob sich der *o*-Cyanbenzaldehyd nach dem den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. patentirten Verfahren ¹⁾ zur Darstellung aromatischer Aldehyde gewinnen lassen würde.

¹⁾ Patentanmeldung F. 9084 IV, 12.

Die Erfindung der Farbwerte beruht auf der Beobachtung, dass die Benzylverbindungen des Anilins und seiner Homologen von der allgemeinen Formel $R'NH \cdot CH_2R''$ durch zweckmässige Oxydation unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in die entsprechenden Benzal- (Benzyliden-) Verbindungen der allgemeinen Formel $R'N:CHR'$ übergehen, welche letztere durch Mineralsäuren in Base und Aldehyd im Sinne folgender Gleichung gespalten werden:

Als gleichzeitiges Oxydations- und Spaltungs-Mittel hatte man zunächst Kaliumbichromat in salzsauer oder schwefelsaurer Lösung gewählt, hatte sich aber dann ¹⁾ für die Oxydation in neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit den Alkali- oder Erdalkali-Manganaten oder Permanganaten entschieden, da es von Vortheil schien, die Oxydation und die Spaltung in zwei von einander getrennten Operationen vorzunehmen.

Ich wählte auch die letztere Methode, um, falls der Aldehyd selbst nicht beständig wäre, wenigstens die Benzylidenbase zu erhalten. Ich operirte dann folgendermaassen:

3 g o-Cyanbenzylanilin wurden in ca. 40 ccm Aceton gelöst und allmählich mit etwas mehr, als der berechneten Menge einer wässrigen, kalt gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Die Temperatur liess man nicht über $+ 10^0$ steigen. Die Abscheidung von Braunstein ging nur sehr langsam vor sich, und selbst nach einigen Stunden war die violette Farbe des Kaliumpermanganats noch nicht vollständig verschwunden. Die Flüssigkeit wurde vom Braunstein getrennt, und das Aceton auf dem Wasserbade verdampft. Als Rückstand blieb ein Oel, welches zum überaus grössten Theile aus unveränderter Base bestand.

Bei jener niedrigen Temperatur war also die Oxydation noch nicht oder nur sehr unvollkommen vor sich gegangen. Das nächste Mal hielt ich daher die Temperatur zwischen $15-20^0$. Die Abscheidung von Braunstein und das Verschwinden der violetten Färbung fand diesmal in einer bedeutend kürzeren Zeit (ca. $\frac{1}{2}$ Stunde) statt. Die Lösung wurde dann wie bei dem ersten Versuche verarbeitet.

Das entstandene gelbe Oel erstarrte erst zu einer krystallinischen Masse, nachdem es mit stark verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung der unveränderten Base erwärmt worden war. Das Product erwies sich, nachdem es aus siedendem, absolutem Alkohol in langen, sternförmig gruppirtten Nadeln vom Schmelzpunkte 205^0 angeschossen war, als Phtalanil.

¹⁾ Patentanmeldung F. 9187 IV, 12.

0.1356 g Sbst.: 0.3706 g CO₂, 0.0533 g H₂O.

0.1301 g Sbst.: 8 ccm N (32°, 761 mm).

C₁₄H₉NO₂. Ber. C 75.33, H 4.04, N 6.28.

Gef. » 74.53, » 4.36, » 6.66.

Demnach hat die Oxydation nicht in gewünschter Weise je ein Wasserstoffatom von C und N abgespalten, sondern die CH₂-Gruppe in CO verwandelt; dabei ist gleichzeitig die CN-Gruppe verseift und Ammoniak abgespalten worden:

III. *o*-Cyanbenzylchlorid und Natriummethylacetessigester.

Gabriel und Hausmann¹⁾ haben durch Einwirkung von Natriumacetessigester oder von Natriummalonester auf *o*-Cyanbenzylchlorid den *o*-Cyanbenzylessigester, CN.C₆H₄.CH₂.CH₂.CO₂C₂H₅, erhalten und ihn durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure in Hydrindon unter Abspaltung von Alkohol, Kohlendioxyd und Ammoniak verwandelt:

Als Nebenproduct sind bei der Bereitung des *o*-Cyanbenzylessigesters Di-cyanbenzylacetessigester, CH₃.CO.C(CN.CH₂.C₆H₄)₂CO₂C₂H₅, resp. Dicyanbenzylmalonester, C(CN.CH₂.C₆H₄)₂(CO₂C₂H₅)₂, beobachtet worden.

Ich versuchte nun durch Anwendung von Natriumalkylacetessigestern resp. Natriumiso-bernsteinsäureestern auf diesem Wege zu *β*-Alkylhydrindonen zu gelangen. Ein *β*-Alkylhydrindon (das *β*-Methylhydrindon) ist bereits von v. Miller und Rhode²⁾ durch Eintragen von *α*-Methylbenzylessigsäure in heisse, concentrirte Schwefelsäure dargestellt worden. Es war zu hoffen, dass sich die Alkylhydrindone aus Natriumalkylacetessigestern oder aus Natriumiso-bernsteinsäureestern und *o*-Cyanbenzylchlorid bequemer darstellen lassen würden, als das Hydrindon selbst, da ein dem Di-cyanbenzylacetessigester entsprechendes Nebenproduct, welches die Ausbeute verringerte und die Aufarbeitung erschwerte, nicht entstehen konnte.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2017 u. f.

²⁾ Diese Berichte 23, 1883.

1. *o*-Cyan- α -methyl-hydrozimmtsäureester,
 $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Zu 17 ccm einer zweifach normalen, alkoholischen Natriumlösung werden 4.8 g Methylacetessigester und gleich darauf eine Lösung von 5 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 20 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Die breiige Masse verflüssigt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Reaction macht sich bald durch Abscheiden von Kochsalz bemerkbar.

Selbst nach 90-stündigem Kochen waren, wie eine Titration mit Normalsalzsäure ergab, nur ungefähr 75 pCt. des angewendeten Alkalis verbraucht. Die Lösung wurde dann mit Wasserdampf abgeblasen. Zuerst gingen Essigester und Alkohol, dann unverändertes Chlorid und schliesslich äusserst langsam ein chlorfreies Oel über, das mit Aether extrahirt wurde (ca. 3.5 g)¹⁾. Es siedet bei ungefähr 270°. Zum Unterschiede vom Cyanbenzylessigester ist es in concentrirter Salzsäure nicht merklich löslich.

I. 0.1112 g Sbst.: 0.0706 g H_2O , 0.2933 g CO_2 .

II. 0.2076 g Sbst.: 11.66 ccm N (14°, 756 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. C 71.89, H 6.91, N 6.45.

Gef. » 71.77, » 7.05, » 6.58.

Die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ entspricht dem *o*-Cyan- α -methyl-hydrozimmtsäure-äthylester, der nach folgender Gleichung entstanden ist:

2. *o*-Cyan- α -methyl-hydrozimmtsäure, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

Während der *o*-Cyanbenzylessigester beim Stehenlassen der salzsäuren Lösung oder schneller beim Erwärmen derselben in Hydrindon übergeht, wirkt concentrirte Salzsäure bei niedriger Temperatur auf den methylierten Ester nicht ein. Es wurden daher 4 g Ester mit ungefähr 20 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure zwei Stunden lang im Einschlussrohr auf 100° erbitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Chloräthyl, aber kein Kohlendioxyd. Den mit Wasser verdünnten Rohrinhalt schüttelte ich mit Aether aus und fügte zu der abgehobenen ätherischen Lösung verdünntes Ammoniak hinzu. Aus der abgetrennten, ammoniakalischen Flüssigkeit durch Salzsäure fiel ein Oel

¹⁾ Der Versuch wurde mehrere Male wiederholt, jedoch erzielte ich selbst bei Variationen der Versuchsbedingungen keine erheblich grössere Ausbeute. Auch bei Anwendung von Isobornsteinsäureester statt Methylacetessigester verlief die Reaction keineswegs glatter.

aus, welches, ausgeäthert, nach dem Verdampfen des Aethers bald zu einer festen Masse erstarrte, die sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren liess.

Die so gewonnenen weissen Nadeln bestehen aus *o*-Cyan- α -methylhydrozimmtsäure, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

Diese Säure ist in Holzgeist, Aethylalkohol, Chloroform, Essigester leicht löslich, in Ligroin und Wasser in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich; von warmem Schwefelkohlenstoff wird sie kaum aufgenommen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99° .

0.1115 g Sbst.: 6.96 ccm N (19° , 775 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.34.

Ihr Silbersalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{AgNO}_2$, bildet weisse, zu Sternchen vereinigte Nadelchen, die sich gegen 190° zersetzen.

0.2711 g Sbst.: 0.20989 g Ag.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NAg}$. Ber. Ag 36.48. Gef. Ag 36.48.

*β . α -Methylhydrozimmt-*o*-carbonsäure,*
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

Da die Digestion mit rauchender Salzsäure bei 100° die Cyangruppe intact liess, wurde die Temperatur gesteigert. Ich erhitze 2 g rohe *o*-Cyan- α -methylhydrozimmtsäure mit 10 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure im Einschlussrohr 2 Stunden lang auf 160° . Beim Erkalten des Rohrinhalts und besonders beim Verdünnen mit Wasser schied sich eine feste Masse ab, aus der ich eine Säure ($1\frac{3}{4}$ g) isolirte. Die Säure wurde in wenig siedendem Wasser gelöst, aus welchem sie beim Erkalten in fast weissen Prismen vom Schmp. 142° anschoss. Sie wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzol und Petroläther, in welchen sie schwer löslich ist, leicht aufgenommen.

0.1391 g Sbst.: 0.3247 g CO_2 , 0.0722 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 63.46, H 5.77.

Gef. » 63.66, » 5.77.

Ihr Silbersalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Ag}_2\text{O}_4$, stellt mikroskopische Nadeln dar, die sich gegen 240° zersetzen.

0.2625 g Sbst.: 0.1328 g Ag.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ag}_2$. Ber. Ag 51.10. Gef. Ag 50.59.

Da durch die Einwirkung der Salzsäure selbst bei hoher Temperatur keine Abspaltung von Wasser und Kohlensäure stattfand, so wurde die Dicarbonsäure in auf 150° erwärmte, concentrirte Schwefelsäure eingetragen, bezw. mit concentrirter Schwefelsäure im Einschlussrohr erhitzt. In den Reactionsproducten konnte jedoch keine Spur einer hydrindonartigen Verbindung nachgewiesen werden.

IV. *o*-Cyanbenzylchlorid und Natriumäthylacetessigester.

Die unter III angeführten Versuche wurden auch in entsprechender Weise in der Aethylreihe ausgeführt.

1. *o*-Cyan- α -äthyl-hydrozimmtsäure, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$.

Zu 17 ccm einer zweifach normalen, alkoholischen Natriumlösung wurden 5.3 g Aethyl-acetessigester und gleich darauf eine Lösung von 5 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 20 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Die Flüssigkeit trübte sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach 48-stündigem Kochen waren 20–30 pCt. des angewendeten Alkalis noch unverbraucht. Die Flüssigkeit wurde ebenso wie in der Methylreihe (s. o.) verarbeitet. Das resultirende Oel wurde analysirt, gab jedoch Zahlen, die auf den erwarteten Ester, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, sehr wenig scharf stimmten.

0.1345 g Sbst.: 0.3494 g CO_2 , 0.0874 g H_2O .

0.1575 g Sbst.: 7.15 ccm N (19° , 746 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Ber. C 72.73, H 7.36, N 6.06.

Gef. » 70.85, » 7.27, » 5.14.

Doch zeigt die folgende Umsetzung, dass gewisse Mengen der erwarteten Substanz im Oel enthalten sind.

2 g dieses unreinen Productes wurden mit 10 ccm rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei 100° 2 Stunden lang erhitzt. Aus dem Rohrinhalt isolirte man eine Säure, welche aus siedendem Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmp. $67\text{--}68^\circ$ anschoss.

0.1157 g Sbst.: 0.3005 g CO_2 , 0.0705 g H_2O .

0.1403 g Sbst.: 8.18 ccm N (14° , 768 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 70.93, H 6.41, N 6.90.

Gef. » 70.83, » 6.77, » 6.95.

Die Zahlen stimmen auf die erwartete *o*-Cyan- α -äthylhydrozimmtsäure.

Ihr Silbersalz, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Ag}$, bildet einen krystallinischen Niederschlag; es schmilzt bei 180° .

0.2946 g Sbst.: 0.1018 g Ag.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 34.84. Gef. Ag 34.55.

2. α -Aethyl-hydrozimmt-*o*-carbonsäure,

$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$.

Aus der *o*-Cyan- α -äthyl-hydrozimmtsäure wurde die α -Aethylhydrozimmt-*o*-carbonsäure in derselben Weise erhalten, wie die α -Methylhydrozimmt-*o*-carbonsäure aus der *o*-Cyan- α -methylhydrozimmtsäure.

Die α -Aethylhydrozimmt- o -carbonsäure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus siedendem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in langen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp. $140-141.5^{\circ}$ ab.

0.1409 g Sbst.: 0.3370 g CO_2 , 0.0824 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 64.86, H 6.31.

Gef. » 65.23, » 6.49.

481. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber Carvenon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Tiemann.)

Carvotanacetone ist ein nach der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ zusammengesetztes Keton, welches sich, wie der Eine von uns gezeigt hat¹⁾, bildet, wenn man Tanacetone im geschlossenen Rohre längere Zeit auf ca. 280° erwärmt. Carvotanacetone siedet um 230° , also höher, als das isomere Tanacetone (Sdp. 203°), aus welchem es entsteht. Carvotanacetone riecht intensiv nach Kümmel. Auch sein Geruch ist also durchaus verschieden von dem des isomeren Tanacetons. Dem Carvotanacetone ausserordentlich nahe steht in den physikalischen und chemischen Eigenschaften das Carvenon. Beide Ketone werden durch Reduction mit Alkohol und Natrium in ein und dasselbe, bei 220° siedende Carvomenthol (Tetrahydrocarveol), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$, übergeführt, und die aus beiden Ketonen erhaltenen Carvomenthole liefern bei der Oxydation das nämliche Carvomenthon (Tetrahydrocarvon), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. vom Sdp. $220-221^{\circ}$ ²⁾.

Sowohl Carvotanacetone als auch Carvenon leiten sich mithin von einem tetrahydrirten p -Cymol ab. Beide sind Ketone, wie die Bildung normaler Oxime und Semicarbazone ersehen lässt. Carvenon bricht das Licht in eigenartiger Weise. Es ist bekannt, dass die aus dem Brechungsindex des Carvenons berechnete Molekularrefraction auf die Anwesenheit von zwei doppelten Bindungen im Molekül dieser Verbindung und damit darauf hinweist, dass Carvenon sich enolisirt, wenn man es aus seinem Oxim oder Semicarbazone in Freiheit setzt. Es ist daher bemerkenswerth, dass freies Carvenon sich physikalisch nicht immer wie ein ungesättigter Alkohol verhält. Der Eine von uns (F. W. Semmler) hat, ebenso wie A. W. W. und seine Schüler bei anderen Verbindungen, in letzterer Zeit die Beziehungen studirt, welche zwischen der chemischen Constitution von Alkoholen und Ketonen der Terpengruppe und den bei der kryoskopischen Untersuchung dieser Körper hervortretenden Ge-

¹⁾ F. W. Semmler, diese Berichte 27. 895.

²⁾ Siehe auch O. Wallach, Ann. d. Chem. 277, 130 und 286, 107.