zwei Behandlungen sind hinreichend dafür, daß der ganze Gehalt an farbstoffgebenden Substanzen ausgezogen werde. Der Gehalt an diesen Substanzen in der so erhaltenen Lösung wird dann wie nach dem eben besprochenen Verfahren bestimmt, unter Anwendung einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium an der Stelle der entsprechenden Calciumverbindung. Der große Vortheil ist, daß die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt und nicht, wie bei dem vorhergehenden Verfahren, eine Trübung durch die Ausfällung von kohlensaurem Calcium hervorgebracht wird.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

35) Ueber einige Derivate der Nitrile: Darstellung nitrirter und amidirter Nitrile, Einwirkung von Wasser, von Brom- und Jodwasserstoff;

von C. Engler.

Nitrobenzonitril. — Zum Zweck der Darstellung amidirter Nitrile, sowie der Feststellung der Identität des Gerland'schen Nitrobenzonitrils mit dem Nitrobenzonitril aus der Nitrobenzoëssäure stellte ich die fragliche Verbindung durch Einwirkung von 1 Th. wasserfreier Phosphorsäure auf 1 Th. Nitrobenzamid dar. Das Product der Destillation erstarrte in der Vorlage zu einer festen Masse, die aus Alkohol unkrySTALLISIRT und analysirt wurde.

I. 0,2428 Grm. Substanz gaben 0,5045 CO^2 und 0,0616 H^2O .

II. 0,2194 Grm. Substanz gaben 0,4577 CO^2 und 0,0585 H^2O .

Berechnet nach der Formel		Gefunden	
$\text{NC}^7\text{H}^4(\text{NO}^2)$		II.	II.
N	18,92	—	—
C	56,76	56,67	56,89
H	2,70	2,81	2,96
O	21,62	—	—

Die Verbindung löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und krystallisirt aus der warm gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen. Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt entsteht Nitrobenzoësäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 115° (nicht bei 100° , wie Th. Müller *) angiebt) und es ist demnach die Verbindung identisch mit der von Gerland durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzonnitril erhaltenen.

Dieselbe Identität wurde mittlerweile von Beilstein und Kuhlberg **) nachgewiesen. Sie stellten ihr Nitrobenzonitril aber dar durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Nitrobenzamid.

Paranitrobenzonitril. — Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man auf dieselbe Weise, wie bei der Darstellung des Nitrobenzonitrils. Das Paranitrobenzonitril braucht zu seiner Bildung nur höhere Temperatur. Es destillirt als ölige Flüssigkeit über und erstarrt schon im Hals der Retorte zu einer krystallinischen Masse. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten.

Die Analyse ergab folgende Werthe :

- I. 0,2417 Grm. Substanz gaben 40 CC. N bei 18° und 750^{mm} Druck.
- II. 0,2500 Grm. Substanz gaben 0,5201 CO^2 und 0,0652 H^2O .
- III. 0,2322 Grm. Substanz gaben 0,4827 CO^2 und 0,0623 H^2O .

*) Diese Annalen CXI, 151.

**) Daselbst CXLVI, 336.

Berechnet nach der Formel

N 18,92

C 56,76

H 2,70

O 21,62

Gefunden

I.	II.	III.
18,91	—	—
—	56,72	56,69
—	2,89	2,98
—	—	—

In ihren Eigenschaften unterscheidet sich die neue Verbindung wesentlich von dem Nitrobenzonitril. Sie löst sich noch schwerer in Wasser, leicht, doch weniger leicht als das Nitrobenzonitril, in Alkohol, auch in Aether. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt sie in Form weißer, perlmutterglänzender Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 139° (Nitrobenzonitril bei 115°) liegt. Schon bei der Schmelztemperatur fängt sie an zu sublimiren, der Siedepunkt liegt aber viel höher.

Wenn man diese Verbindung, das Paranitrobenzonitril, mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130° kurze Zeit erhitzt, so entsteht Paranitrobenzoësäure, während, wie ich schon oben erwähnt habe, aus dem isomeren Nitrobenzonitril die Nitrobenzoësäure entsteht.

Reductionsversuche mit den Nitro-Nitrilen. — Nitrobenzonitril giebt mit Schwefelammonium nicht das erwartete Amidobenzonitril, sondern es entsteht eine schwefelhaltige Verbindung, welche A. W. Hofmann nach seiner Angabe *) schon früher beschrieben hat.

Ich kam mit meinen Versuchen zu demselben Resultat, nur mit dem Unterschied, daß ich mit Schwefelammonium nie die freie Base erhielt, sondern immer die Schwefelwasserstoff-Verbindung.

Das *Schwefelwasserstoff-Amidobenzonitril* stellte ich dar durch Uebergießen von Nitrobenzonitril mit concentrirtem

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. I, 194.

Schwefelammonium, 24 Stunden langes Stehenlassen der gebildeten Lösung und Abdampfen bis beinahe zur Trockne. Extrahirt man den Rückstand mit Alkohol, so löst sich die Verbindung darin auf und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. Die Analyse ergab folgende Werthe :

- I. 0,1980 Grm. Substanz gaben 0,3985 CO^2 und 0,0996 H^2O .
- II. 0,2018 Grm. Substanz gaben 0,0960 H^2O .
- III. 0,2504 Grm. Substanz nach Oxydation mit Soda und Salpeter 0,3932 BaSO^4 .

Berechnet nach der Formel

		Gefunden		
$\text{NC}^7\text{H}^4(\text{NH}^3), \text{H}^2\text{S}$		I.	II.	III.
N	18,42	—	—	—
C	55,26	54,89	—	—
H	5,26	5,59	5,28	—
S	21,06	—	—	21,64.

Bei der geringen Quantität von Material, das mir zu Gebote stand, erklärt sich durch die Schwierigkeit, dasselbe vollständig von Schwefel zu befreien, der zu hohe Schwefel- und zu niedrige Kohlenstoffgehalt.

Die Versuche, welche ich anstellte, aus dieser Verbindung die freie Base abzuscheiden, führten zu keinem günstigen Resultat.

Weitere Versuche, die ich zur Darstellung des Amidobenzonitrils durch Reduction des Nitrobenzonitrils anstellte, führten zu keinem befriedigenden Resultat. Diefs und die Veröffentlichung der Untersuchung von Beilstein und Kuhlberg über denselben Gegenstand veranlassten mich, diese Reductionsversuche, die unter der Hand A. W. Hofmann's zu einem günstigeren Resultate führten, aufzugeben.

Das schon vorhin beschriebene Paranitrobenzonitril diente mir als Ausgangspunkt zu weiteren Versuchen der Darstellung eines amidirten Nitrils.

Schwefelwasserstoff-Paramidobenzonitril. — In einer vorläufigen Mittheilung habe ich schon früher die Darstellung des Paramidobenzonitrils, sowie auch dessen Schwefelwasserstoff-Verbindung beschrieben.

Zur Darstellung dieser letzteren Verbindung verfährt man am Besten auf folgende Weise. Man übergießt Paranitrobenzonitril mit dem ungefähr 10 fachen Gewicht aus ganz concentrirtem Ammoniakwasser bereitetem Schwefelammonium. Es findet rasche Lösung, starke Erwärmung statt und beim Wiedererkalten scheidet sich eine krystallinische Masse ab. Von dieser gießt man die Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand durch rasche Decantation mehrmals mit ammoniakhaltigem Wasser. Durch 2- bis 3 maliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Substanz rein.

- I. 0,2202 Grm. Substanz gaben 0,4468 CO² und 0,1050 H²O.
- II. 0,1812 Grm. Substanz gaben 0,3654 CO² und 0,0909 H²O.
- III. 0,2220 Grm. Substanz gaben nach Oxydation mit Soda und Salpeter 0,3403 BaSO⁴.

Berechnet nach der Formel

N	18,42
C	55,26
H	5,26
S	21,06

Gefunden

I.	II.	III.
—	—	—
55,33	55,00	—
5,30	5,57	—
—	—	21,14

Also auch diese Verbindung ist zu betrachten als eine Schwefelwasserstoff-Verbindung der gesuchten Base. Dieselbe löst sich ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung in Form gelblichweißser, sternförmig gruppirter Kryställchen aus. Sie schmilzt bei 170° und ist isomer mit dem vorhin beschriebenen Schwefelwasserstoff-Amidobenzonitril.

Hofmann giebt an, daß sich die letztere Verbindung in Salzsäure löse und durch Alkalien wieder ausgefällt werde. Dasselbe bemerkte ich beim Schwefelwasserstoff-Paramido-

benzonitril, als ich versuchte, die freie Base auf diese Weise daraus abzuscheiden, und ich glaubte diese Eigenschaft zum Reinigen des Stoffes verwenden zu können. Bei der Analyse des durch Natronhydrat aus der salzsauren Lösung erhaltenen Niederschlages ergab sich aber ein zu niedriger Schwefelgehalt; auch löste sich die einmal gefällte Masse nachher nicht wieder vollständig in Salzsäure auf, ein Beweis, daß die Verbindung verändert wird.

Ogleich es nicht unwahrscheinlich ist, daß man aus dieser Schwefelwasserstoff-Verbindung die freie Base auf irgend eine Weise abscheiden kann, erschien es mir nicht lohnend, weitere Versuche zu diesem Zwecke anzustellen. Ich versuchte die Reduction des Paranitrobenzonitrils mit anderen Reductionsmitteln.

Paramidobenzonitril. — Löst man Paranitrobenzonitril in absolutem Alkohol auf und versetzt allmählig mit Zink und concentrirter Salzsäure, so tritt sehr rasch Reduction ein. Man darf das nascirende Agens nicht zu lange wirken lassen, sonst tritt eine weitergehende Reduction ein. So erhielt ich bei 5 Grm. Substanz und dreitägiger Einwirkung von Zink und Salzsäure gar kein amidirtes Nitril, fast nur *Benzylamin*. Am Besten läßt man 20 Grm. Substanz 18 Stunden mit nicht zu heftig sich entwickelndem Wasserstoff in Berührung. Das Product der Einwirkung übersättigt man mit Natronlauge und dampft ein. Sobald der Alkohol beinahe verjagt ist, scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ölige Schicht ab, die beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Man verdünnt dann das Ganze mit Wasser, nimmt das erstarrte Oel ab und wäscht es mit Wasser. Durch Lösen in wasserhaltigem Alkohol und Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade erhält man die Substanz in krystallisirter reiner Form. Die Analyse der unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate :

I. 0,1777 Grm. Substanz gaben 36,5 CC. N bei 20° C. und 754^{mm} Druck.

II. 0,1005 Grm. Substanz gaben 0,2630 CO² und 0,0480 H²O.

III. 0,2426 Grm. Substanz gaben 0,6323 CO² und 0,1142 H²O.

Berechnet nach der Formel

NC⁷H⁴(NH²)

N 23,73

C 71,19

H 5,08

Gefunden

I.

II.

III.

23,33

—

—

71,36

71,08

5,30

5,22

Die Verbindung ist demnach das gesuchte Paramidobenzonitril. Dasselbe ist isomer mit dem Amidobenzonitril, welches Hofmann und Griefs beschrieben haben. Sein Schmelzpunkt liegt bei 74° (Amidobenzonitril bei 53 bis 54°). Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser auf. Aus diesen Lösungen krystallisirt es in Form langer farbloser Krystallnadeln aus, die sich bei gewöhnlicher Temperatur noch etwas weich anfühlen. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt fängt es an zu sublimiren und destillirt bei höherer Temperatur über, doch nicht ohne sich ein wenig zu zersetzen. In Säuren löst es sich mit Leichtigkeit und bildet damit krystallisirbare Salze.

Salzsaures Paramidobenzonitril stellt man dar durch Auflösen des amidirten Nitrils in Salzsäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation. Die mit Wasser abgewaschene und abgepresste, bei 110° getrocknete Krystallmasse ergab bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,2140 Grm. Substanz gaben 0,4240 CO² und 0,0920 H²O.

II. 0,2237 Grm. Substanz gaben 0,2067 AgCl.

Berechnet nach der Formel

NC⁷H⁴(NH²), HCl

N 18,12

C 54,37

H 4,53

Cl 22,98

Gefunden

I.

II.

—

—

54,42

—

4,77

—

—

22,93

Das Salz krystallisirt in farblosen, dünnen, blätterigen Krystallen, die in Wasser sich leicht auflösen. Erhitzt schmilzt es zuerst und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Salzsaures Paramidobenzonitril-Platinchlorid erhält man am Besten durch Versetzen einer concentrirten Lösung des salzsauren Salzes in Wasser mit Platinchlorid. Unter diesen Umständen scheidet sich die Platinverbindung in Form von kleinen Krystallnadeln ab. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate :

- I. 0,2257 Grm. Substanz gaben 0,2174 CO², 0,0483 H²O und 0,0689 Pt.
 II. 0,1936 Grm. Substanz gaben 0,0592 Pt.

Berechnet nach der Formel		Gefunden	
NC ² H ⁴ (NH ²), HCl, PtCl ²		I.	II.
N	8,64	—	—
C	25,88	26,26	—
H	2,15	2,37	—
Cl	32,82	—	—
Pt	30,51	30,44	30,60

Die Platinverbindung krystallisirt in Form nadelförmiger Krystalle, die röthlich gelb gefärbt sind, in Wasser sich schwer lösen.

Der Versuch, amidirtes Acetonitril darzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Ich stellte zu diesem Zweck *Monochloracetonitril* dar durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Monochloracetamid. Die erhaltene Verbindung NC²H²Cl bildet eine farblose Flüssigkeit; die zwischen 115 und 120° siedet.

Diese, glaubte ich, würde sich mit Ammoniak in folgender Weise umsetzen :

Wässriges Ammoniak wirkt aber darauf in der Kälte nicht ein und in der Wärme wird Kohle abgeschieden. Ebenso

schied sich Kohle ab beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, während beträchtliche Mengen von Blausäure resp. Cyanammonium gebildet wurden. Ich werde diese Versuche jedoch noch variiren und hierüber, sowie über die Wirkung von Cyankalium und Kalihydrat auf gechlorte oder gebromte Nitrile, in einer späteren Abhandlung berichten. Wahrscheinlich erhält man durch diese letztere Reaction aus dem gechlorten Acetonitril Malonsäure, aus dem gechlorten Benzonitril Phtalsäure.

Verhalten der Nitrile gegen Wasser. — Zum Zweck der Auffindung einer bequemerer Darstellungsmethode für die Nitrile habe ich Versuche über das Verhalten des Acetamids in höheren Temperaturen angestellt, indem ich hoffte, es würde sich dabei in Wasser und Acetonitril zerlegen. Ein Versuch, bei welchem ich Acetamid im zugeschmolzenen Rohr über 360° erhitze, belehrte mich, dafs das Acetamidmolecul auf diese Weise nicht gespalten werden kann.

Hieraus war die Folgerung zu machen, dafs sich mit Wahrscheinlichkeit beim Erhitzen von Acetonitril mit Wasser umgekehrt das Acetamid bilde, und in der That erhielt ich beim Erhitzen von 1 Mol. Acetonitril mit 1 Mol. Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180° zwei Schichten, von welchen die obere aus noch unzersetztem Acetonitril bestand, während die untere sich als eine mit Acetamid und essigsauerm Ammoniak gesättigte wässrige Lösung erwies.

Verhalten der Nitrile gegen Bromwasserstoff. — Zur Begründung meiner Ansicht, wonach durch Einwirkung von Brom auf die Nitrile das Brom sich nicht blofs an die Nitrile anlagert, sondern ein Substitutionsprocefs stattfindet, die Reaction also in folgender Weise verläuft :

suchte ich den Nachweis zu liefern, dafs die Nitrile sich mit Bromwasserstoff direct verbinden.

Die Existenz derartiger Wasserstoffsäuren-Verbindungen wurde kurze Zeit darauf nachgewiesen, indem A. Gautier *) Verbindungen der Nitrile mit 1 Mol. Salzsäure beschrieb, während ich in einer vorläufigen Notiz **) die Darstellung einiger Bromwasserstoff-Verbindungen der Nitrile mittheilte. Merkwürdig ist dabei, daß sich, wie die Versuche beweisen, die Nitrile so leicht mit 2 Mol. Bromwasserstoff vereinigen, während sie nur 1 Mol. Salzsäure binden.

Bromwasserstoff-Acetonitril. — Wenn man durch Acetonitril einen Strom von wasserfreiem Bromwasserstoff leitet, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Erwärmt man dieselbe vorsichtig zum Schmelzen und leitet weiter Bromwasserstoff hindurch, so sublimirt eine gelblich-weiße Substanz über, die sich in der kalt und vollkommen trocken zu haltenden Vorlage krystallinisch ansetzt. Ueber das zur Analyse verwendete Material leitete ich zur Entfernung des überschüssigen Bromwasserstoffs kurze Zeit getrocknetes Wasserstoffgas.

I. 0,1904 Grm. Substanz gaben 0,0910 CO^2 und 0,0455 H^2O .

II. 0,2441 Grm. Substanz gaben 0,1124 CO^2 und 0,0526 H^2O .

III. 0,2178 Grm. Substanz gaben 0,3987 AgBr.

Berechnet nach der Formel

$\text{NC}^2\text{H}^3, 2\text{HBr}$

N 6,90

C 11,82

H 2,46

Br 78,82

Gefunden

	I.	II.	III.
N	—	—	—
C	13,03	12,56	—
H	2,66	2,39	—
Br	—	—	77,87

Ich dürfte nicht wagen, aus den Resultaten dieser Analyse die oben angenommene Formel aufzustellen, wenn nicht diese letztere durch die sehr gut stimmenden Analysen der folgenden Bromwasserstoff-Nitrile gestützt würde und der zu

*) Diese Annalen CXLII, 289.

**) Zeitschrift f. Chemie III, 506.

hohe Kohlenstoff-, zu geringe Brom-Gehalt durch die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung Bromwasserstoff, namentlich an nicht getrocknete Luft abgibt, ihre Erklärung fänden.

Das Zweifach-Bromwasserstoff-Acetonitril schmilzt bei 47 bis 50° und fängt bei derselben Temperatur zu sublimiren an. Schon an trockene Luft giebt es allmähig Bromwasserstoff ab, sehr rasch zersetzt es sich an feuchter. Es bilden sich dabei dieselben Zersetzungsproducte, die beim Zusammenbringen mit Wasser allein entstehen :

Bromwasserstoff-Propionitril. — Ganz in derselben Weise wie auf Acetonitril wirkt Bromwasserstoff auf Propionitril ein. Die Analyse der auf die oben angegebene Weise dargestellten Verbindung ergab folgende Resultate :

- I. 0,1932 Grm. Substanz gaben 0,1148 CO² und 0,0557 H²O.
- II. 0,3133 Grm. Substanz gaben 0,1881 CO² und 0,0985 H²O.
- III. 0,1874 Grm. Substanz gaben 0,3232 AgBr.

Berechnet nach der Formel

		Gefunden		
NC ³ H ³ , 2 HBr		I.	II.	III.
N	6,45	—	—	—
C	16,59	16,21	16,38	—
H	3,22	3,21	3,46	—
Br	73,74	—	—	73,40

In ihrem äußeren Ansehen unterscheidet sich diese Verbindung in Nichts von der entsprechenden Acetonitril-Verbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 50 bis 55°.

Auch das Zweifach-Bromwasserstoff-Propionitril ist leicht zersetzlich, doch weniger leicht als das niederere Homologe. Mit Wasser bilden sich die entsprechenden Verbindungen :

Bromwasserstoff-Benzonitril. — Diese Verbindung wird ebenfalls nach der oben angegebenen Methode erhalten, nur mit dem Unterschiede, dafs man deren Bildungsprocefs durch

gelindes Erwärmen des Benzonitrils einleitet. Die im Bromwasserstoff-Strom sublimirte Substanz ergab folgende Werthe :

I. 0,2388 Grm. Substanz gaben 0,2736 CO² und 0,0637 H²O.

II. 0,3487 Grm. Substanz gaben 0,4084 CO² und 0,0911 H²O.

Berechnet nach der Formel		Gefunden	
NC ⁷ H ⁵ , 2 HBr		I.	II.
N	5,28	—	—
C	31,70	31,25	31,98
H	2,64	2,96	2,88
Br	60,38	—	—

Das Zweifach-Bromwasserstoff-Benzonitril schmilzt bei 70°. Im Uebrigen stimmen seine physikalischen Eigenschaften mit denjenigen der schon früher beschriebenen Verbindungen überein.

In seiner Umsetzung mit Wasser weicht es von den entsprechenden Bromwasserstoff-Nitrilen der Fettsäuren ab, indem als Hauptproduct der Umsetzung *Benzamid* entsteht :

Nebenbei entsteht aber immer auch mehr nur weniger Benzoësäure :

Auch Benzonitril findet sich unter den Umsetzungsproducten.

Versuche, welche ich in derselben Weise anstellte, um die entsprechende Bromwasserstoff-Verbindung der Blausäure zu erhalten, lieferten nicht das erwartete Resultat. Wohl erhielt ich Substanzen mit mehr Bromgehalt als dem Einfach-Bromwasserstoff-Formonitril entspricht, doch immer zu wenig für die Zweifach-Bromwasserstoff-Verbindung. Wenn diese letztere überhaupt existirt, so ist sie jedenfalls äußerst loser Natur.

Das Product der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Blausäure giebt mit Wasser neben freiem Bromwasserstoff und Bromammonium Ameisensäure.

Durch diese Versuche ist dargethan, daß die Nitrile sich leicht mit Bromwasserstoff verbinden und meine Ansicht über

die Natur der Producte des Broms mit den Nitrilen hat dadurch die gesuchte Stütze erhalten.

Die Körper, welche R. Otto *) durch Einwirkung des Chlors auf Propionitril erhielt, müssen ebenfalls als salzsaure Verbindungen gechlorter Nitrile aufgefaßt werden, denn wenn man auf Monochloracetonitril trockenen Chlorwasserstoff einwirken läßt, so wird dieser absorbirt und das Product wird beim Erkalten fest, ein Zeichen, daß Bindung stattgefunden hat. Ferner spricht auch für diese Constitution die Umsetzung von Otto's „Dichlorcyanäthyl“ mit Wasser.

Noch muß ich erwähnen, daß dieselben Verbindungen, welche ich durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Nitrile erhielt, auch entstehen als Nebenproducte bei der Einwirkung von Brom auf die Nitrile.

Verhalten der Nitrile gegen Jodwasserstoff. — Linne-
mann und Siersch **) haben die merkwürdige Beobach-
tung gemacht, daß sich bei Reduction von Acetonitril mit
Zink und Salzsäure neben Aethylamin immer auch *Methylamin*
bildet. Um zu untersuchen, ob diese eigenthümliche Meta-
morphose sich auch bei anderen Reductionsmethoden zeige,
habe ich versucht, Nitrile mittelst Jodwasserstoff zu Aminen
zu reduciren.

Da Berthelot gezeigt hat, daß sich bei sehr heftiger
Reduction mit Jodwasserstoff aus Propionitril Propylwasserstoff
und Ammoniak bildet, führte ich meine Reductionsversuche
bei niedrigeren Temperaturen, zwischen 130 und 220° aus.

Aus dem Acetonitril erhielt ich mit rauchender Jodwas-
serstoffsäure bei 130° im zugeschmolzenen Rohr neben Jod-
ammonium nur Essigsäure, aus dem Propionitril nur Pro-
pionsäure.

*) Diese Annalen CXXXII, 181.

**) Daselbst CXLV, 45.

Da demnach die Spaltung des Nitrilmoleculs eintritt vor der Reduction des Kohlenstoff-Complexes, ist an eine Reduction der Nitrile zu Aminen mit Jodwasserstoff nicht zu denken.

36) Ueber das Kyaphenin;

von *Demselben*.

Bei der Einwirkung von Brom auf Benzonitril erhielt ich *) als Hauptproduct einen Körper, der sich bei näherer Untersuchung als identisch erwies mit dem Kyaphenin, welches Cloëz **) durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf Chlorbenzoyl erhielt.

Cloëz betrachtet das Kyaphenin als Tri-Benzonitril, ohne dafür weitere Belege anzugeben als die Analogie mit dem Kyanäthin. Ich habe deshalb mit dem Kyaphenin noch einige Versuche angestellt, um seine Formel festzustellen.

Da es bisher nicht gelungen ist, Salze des Kyaphenins darzustellen, versuchte ich durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf erhitztes Kyaphenin die Bromwasserstoff-Verbindung zu erhalten. Ich erhielt aber nichts als ganz geringe Mengen des Zweifach-Bromwasserstoff-Benzonitrils.

Cloëz giebt an, dafs Kyaphenin beim Erhitzen mit Aetzkali Ammoniak in grofser Menge entwickele. Da ich hoffte, es entstehe dabei eine polymere Benzoësäure, aus welcher ich einen Rückschlufs auf die Constitution des Kyaphenins ziehen konnte, kochte ich letzteres längere Zeit mit ganz concentrirter Kalilauge, bemerkte aber gar keine Bildung von Ammoniak. Ebensowenig entwickelte sich Ammoniak

*) Diese Annalen CXXXIII, 146.

**) Daselbst CXV, 23.