



vorläufig wesentlich durch ihre Unwahrscheinlichkeit Interesse erregen. In besonders hohem Maasse gilt dies von der Benzacrylsäure:  $C_6 H_5 C COOH$ , welche zur Benzoëssäure in derselben Beziehung stehen soll, wie die Acrylsäure zur Essigsäure. Auf die grosse Unwahrscheinlichkeit der Existenz dieser Säure braucht kaum aufmerksam gemacht zu werden; es ist einleuchtend, dass eine doppelte Kohlenstoffbindung, wie sie bei der Acrylsäure jetzt allgemein angenommen wird, bei einer solchen aromatischen Säure nicht wohl gedacht werden kann. Die absolute Unmöglichkeit der Existenz einer so zusammengesetzten Säure kann freilich nicht behauptet werden, aber es wird jedenfalls zugegeben werden müssen, dass Beobachtungen, die mit den leitenden Grundideen der Theorie, — das heisst mit anderen Worten, mit der Gesamtsumme der jetzt bekannten Thatsachen — in direktem Widerspruch stehen, in ganz anderer Weise festgestellt werden müssen, als dies von Pfankuch in Betreff der Benzacrylsäure geschehen ist.

Durch Destillation von benzoësaurem Baryt mit Rhodanbarium will Pfankuch neben Benzonitril noch Tolan und „fremden Cyankohlenwasserstoff“ erhalten haben, welcher letztere wieder ein Gemenge von einem flüssigen und einem festen Körper war, die nicht von einander getrennt werden konnten. Das Gemenge dieser beiden Nitrile, also das nach dem Benzonitril überdestillirende Produkt lieferte durch Kochen mit Kali die Benzacrylsäure.

Dabei ist nun zunächst noch zu bemerken, dass fast gleichzeitig mit den Angaben von Kachler Versuche von Letts<sup>1)</sup> veröffentlicht wurden, nach welchen durch Destillation von Benzoëssäure mit Schwefelcyankalium reichliche Mengen von Benzonitril entstehen. Letts hat dabei die „fremden Cyankohlenwasserstoffe“ nicht beobachtet, obgleich er speciell angiebt, er habe die Destillation so weit als möglich fortgesetzt. Freilich hat Letts Kaliumsulfocyanat in Anwendung gebracht, während sich Pfankuch aus nicht ersichtlichen Gründen der weit weniger leicht zugänglichen Bariumsalze bediente.

Hr. Williams hat nun zunächst den Versuch von Letts wiederholt und dabei dessen Angaben vollständig bestätigt gefunden, wenn gleich die Ausbeute an Benzonitril etwas hinter den Angaben zurückblieb. Er hat dann, nach Pfankuch's Vorschrift, trocknen benzoësauren Baryt mit trockenem Schwefelcyanbarium der Destillation unterworfen, und zwar 190 Gr. des ersteren Salzes mit 200 Gr. Sulfocyanat. Während der Destillation, die so weit als möglich fortgesetzt wurde, trat Schwefelwasserstoff auf, Blausäure oder Cyan konnten mit Sicherheit nicht beobachtet werden. Das Rohprodukt wurde zunächst im luftverdünnten Raum destillirt. Dabei ging bei weitem der grösste Theil bei constanter Temperatur über, und es blieb

<sup>1)</sup> diese Berichte V. 669.

nur ein geringer Rückstand; bei nochmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck destillirte fast Alles bei  $191^{\circ}$ , dem Siedepunkt des Benzonitrils. Der Rückstand dieser Rektifikation wurde mit dem Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raum vereinigt und weiter destillirt. Da sich keine Neigung zu constantem Siedepunkt zeigte, und die Menge dieser hochsiedenden Produkte nur eine sehr kleine war, wurde auf weitere Rektifikation Verzicht geleistet und das Produkt in zwei Antheilen aufgefangen. Der erste bei  $200\text{--}245^{\circ}$  siedende Theil war flüssig; die zweite zwischen  $245\text{--}247^{\circ}$  übergegangene Portion war zähe und enthielt gelbe Krystalle; auch in der Kühlröhre hatte sich eine gelbe krystallinische Masse abgesetzt, auf welche nachher noch zurückgekommen werden soll.

Die beiden Antheile des hochsiedenden Destillats wurden dann mit Kali verseift und die gebildeten Säuren aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Aether ausgezogen. Der bei  $200\text{--}245^{\circ}$  übergegangene Antheil lieferte eine Säure, welche, in der Form, in welcher sie direkt aus der Aetherlösung hinterblieb, bei  $85^{\circ}$  schmolz. Durch einmaliges Wiederauflösen in Aether erhöhte sich der Schmelzpunkt der jetzt weiss gewordenen Säure auf  $110^{\circ}$ ; als sie in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung wieder abgeschieden wurde, stieg der Schmelzpunkt auf  $120^{\circ}$ ; auch die sublimirte Säure schmolz bei  $120^{\circ}$ . Die aus dem anderen, bei  $245\text{--}275^{\circ}$  übergegangenen Antheil des hochsiedenden Destillats dargestellte Säure zeigte genau dasselbe Verhalten; sie konnte in derselben Weise, wenn gleich etwas schwieriger, gereinigt werden und erwies sich ebenfalls als Benzoësäure.

Bei der Reinigung dieser Säuren mittelst Ammoniak blieb eine gelbe Substanz ungelöst, welche alle Eigenschaften des oben erwähnten Körpers zeigte, der sich gegen Ende der Destillation in der Kühlröhre abgesetzt hatte. Dieses Produkt scheint ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe zu sein. Es schmolz in rohem Zustand bei  $40^{\circ}$ ; durch Krystallisation aus Aether wurden bei  $59^{\circ}$  schmelzende Krystalle erhalten; wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether lieferte Krystalle, die bei  $143^{\circ}$  schmolzen; eine sublimirte Probe zeigte den Schmelzpunkt  $96^{\circ}$ . Die bei  $59^{\circ}$  schmelzenden Krystalle mögen vielleicht Tolan gewesen sein; der bei  $143^{\circ}$  schmelzende Körper war wohl nichts Anderes als der Kohlenwasserstoff, dessen Bildung Kekulé und Franchimont vor einiger Zeit bei Destillation von benzoësaurem Kalk beobachtet haben, und der, nach neueren Angaben von Behr,<sup>1)</sup> auch bei Destillation von benzoësaurem Baryt erhalten wird.

Gleichzeitig mit diesen Versuchen hat Hr. Purper die Einwirkung von Benzoësäure auf Ammoniumsulfocianat untersucht. Es war nämlich denkbar, dass dabei ein complicirteres Amid, etwa benzoy-

1) Diese Berichte V. 970.

lirter Sulfoharnstoff gebildet werden würde. Die Versuche haben Folgendes ergeben: Erhitzt man Benzoëssäure mit trockenem Ammoniumsulfocyanat in dem Verhältniss der Molekulargewichte, so beginnt die Einwirkung bei  $150^{\circ}$  und vollendet sich leicht bei  $170^{\circ}$ . Es entweicht wesentlich Kohlenoxysulfid, neben Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Der Rückstand giebt an Ammoniak etwas Benzoëssäure ab, besteht aber der Hauptmenge nach aus Benzamid, welches durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden kann. 50 Gr. Benzoëssäure geben (neben 8 Gr. unveränderter Benzoëssäure) 41 Gr. Benzamid, so dass diese Reaktion sich wohl gelegentlich als Methode der Darstellung des Benzamids empfehlen dürfte. Vermehrt man die Menge der Benzoëssäure, so wird die Ausbeute an Benzamid nicht erhöht. 100 Gr. Benzoëssäure lieferten, als sie ebenfalls mit 31 Gr. Ammoniumsulfocyanat erhitzt wurden, 38 Gr. Benzamid, während 64 Gr. Benzoëssäure wiedergewonnen werden konnten.

Man erinnert sich nun, dass Letts durch Einwirkung von Kaliumsulfocyanat auf Essigsäure und andre Säuren derselben homologen Reihe wesentlich Säureamide erhielt; dass dagegen Benzoëssäure und Cuminsäure statt der Amide fast ausschliesslich die Nitrile lieferten. Da werfen sich also folgende Fragen auf: Warum zeigen die Säuren der Fettsäurereihe gegen Kaliumsulfocyanat ein anderes Verhalten wie die aromatischen Säuren, und warum liefern diese letzteren mit dem Kaliumsalz der Sulfoeyansäure andere Produkte als mit dem Ammoniumsalz? Da das Kaliumsalz im Allgemeinen dieselbe Reaktion zeigt, wie das Ammoniumsalz, so ist zunächst einleuchtend, dass der Stickstoff der gebildeten Amide oder Nitrile aus der Sulfoeyansäure herrührt, oder wenigstens herrühren kann. Das erste Molekül der einwirkenden Säure erzeugt aus dem Sulfoeyanat Sulfoeyansäure; diese wirkt dann sofort auf ein zweites Molekül der einwirkenden Säure oder, wenn Ammoniumsulfocyanat angewandt wurde, auf das aus dem ersten Säuremolekül entstandene Ammoniumsalz so ein, dass durch Doppelersetzung das Säureamid und Kohlenoxysulfid entstehen. Da, wie oben gezeigt wurde, ein Mol. Ammoniumsulfocyanat nur ein Mol. Benzoëssäure in Benzamid umzuwandeln vermag, so ergibt sich, dass das Kohlenoxysulfid wenigstens unter diesen Bedingungen auf benzoëssaures Ammoniak nicht Wasser entziehend und Amid bildend einwirkt. Wenn, wie Letts fand, bei Destillation von Kaliumsulfocyanat mit zwei Mol. Benzoëssäure Benzonitril entsteht, so kann dies nur daher rühren, dass das benzoësaure Kali dem Benzamid Wasser entzieht und so Nitril erzeugt. Ein besonderer Versuch zeigte, dass dies in der That der Fall ist. 12 Gr. Benzamid lieferten bei Destillation mit 17 Gr. benzoësaurem Kali 8 Gr. Benzonitril. Damit steht auch eine von Hrn. Müller gemachte Erfahrung in Uebereinstimmung, nach welcher bei dem Verfahren von Letts vorzugsweise Benzamid

erhalten wird, wenn man rasch abdestillirt, dagegen fast nur Benzonitril, wenn längere Zeit erhitzt wird. Das benzoësaure Ammoniak erzeugt beim Erhitzen mit Benzamid kein Benzonitril; und aus den Versuchen von Letts scheint sich zu ergeben, dass die Amide der fetten Säuren schwerer als die der aromatischen Säuren von den zugehörigen Kalisalzen in Nitrile umgewandelt werden.

### 39. O. Wallach: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Chloral; eine neue Darstellungsweise der Dichloressigsäure.

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Bonn.)

(Eingegangen am 14. Februar.)

Der Versuch Cyankalium auf Chloral einwirken zu lassen, wurde von mir schon früher<sup>1)</sup> in der Hoffnung unternommen, die CN-Gruppe in das Chloral einführen zu können. Ich habe meine damals unterbrochene Arbeit, welcher die angestellten Versuche eine andere als die ursprünglich beabsichtigte Richtung gegeben hatten, wieder aufgenommen und theile die erhaltenen Resultate mit.

Trägt man in eine alkohol. Lösung von 1 Mol. Chloralhydrat allmählig 1 Mol. Cyankalium ein, oder fügt man umgekehrt zu 1 Mol. Cyankalium, welches sich unter absol. Alkohol befindet, 1 Mol. Chloralhydrat, so vollzieht sich unter heftigem Aufkochen der Masse eine lebhaftere Reaction, während welcher Ströme von Blausäure entweichen. Schon während des Erkaltens krystallisiren aus der Flüssigkeit gewöhnlich glänzende Blätter heraus. Nach dem Zusatz von Wasser lösen sich die letzteren, und am Boden des Gefässes scheidet sich als Hauptproduct ein schweres Oel ab. Dieses wurde von der wässrigen Lösung abgehoben, getrocknet und rectificirt, wobei der bei weitem grösste Theil der Flüssigkeit zwischen 150—170° überging. Das über 170° Uebergehende zersetzte sich unter Salzsäure-Abspaltung. Nach mehrmaligem Fractioniren stellte sich der Siedepunkt immer deutlicher zwischen 154—157° ein. Die so erhaltene Flüssigkeit roch sehr ähnlich wie Essigäther und die Analyse ergab Zahlen, welche keinen Zweifel darüber lassen, dass der gewonnene Körper Dichloressigsäureäthyläther ist.

Berechnet.	Gefunden.	
C — 30.57 pCt.	30.29	—
H — 3.82	3.91	—
Cl — 45.22	45.26	45.35

Eine Untersuchung der höher siedenden Antheile zeigte ferner, dass in diesen ein fester, krystallisirbarer Körper enthalten sei, wel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V. 256.