

tract ziehen zu können, haben wir schliesslich Benzolsulfanilid $C_6H_5 \cdot SO_2NH \cdot C_6H_5$ dargestellt, mit Phosphorpentachlorid behandelt und constatirt, dass in diesem Fall eine reichliche Menge Phosphortrichlorid als Reactionsprodukt abdestillirt, während ein schwierig krystallisirender Körper im Rückstand bleibt. Diese sehr bemerkenswerthe Thatsache scheint uns auch einen Beleg dafür zu liefern, dass die Reaction zwischen Sulfosäureamiden und Phosphorpentachlorid nicht in so einfacher Weise, wie es die angeführte Gleichung ausdrückt, verläuft.

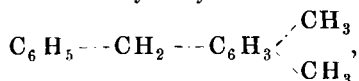
Weiter sind unsere Versuche nach dieser Richtung noch nicht gediehen und wir werden dieselben auch nicht eher fortsetzen, bis wir uns vergewissert haben, ob Hr. Wichelhaus nicht ähnliche Arbeiten selbst noch aufzunehmen beabsichtigt.

91. Th. Zincke: Ueber das Reductionsprodukt der Benzoylisophtalsäure.

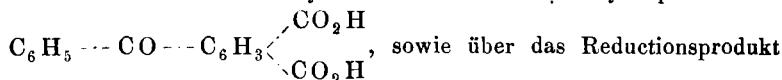
(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 11. März.)

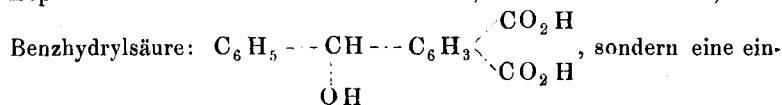
Auf der Naturforscherversammlung zu Leipzig habe ich in der chemischen Section über Benzylisoxylol:



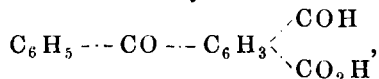
über die daraus durch Oxydation entstehende Benzoylisophtalsäure:



dieser letzteren Säure eine kurze Mittheilung gemacht¹⁾. Die durch Einwirkung von Wasserstoff (Zink und Salzsäure) aus der Benzoylisophtalsäure erhaltene Säure war nicht, wie ich erwartete, eine



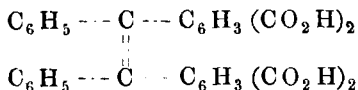
basische Säure, welche der Formel: $C_{15}H_{10}O_4$ entsprach. Ich habe damals diese Säure für eine Aldehydsäure:



entstanden durch Ueberführung der einen CO_2H -Gruppe in die Aldehydgruppe, gehalten; mir schien eine derartige Wirkung des Wasserstoffs nicht gerade unwahrscheinlich, nur dass das CO ganz unver-

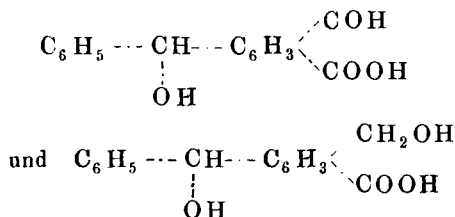
¹⁾ Diese Ber. V, 799.

ändert bleiben sollte, war schwer zu verstehen. Meinen Ausführungen trat Hr. Carstanjen entgegen, welcher ein directes Herausreißen des Ketonsauerstoffs und die Bildung einer Säure:



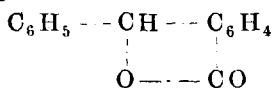
für wahrscheinlicher hielt; abgesehen davon, dass bis jetzt eine solche Wirkung des Wasserstoffs mit Sicherheit wohl kaum constatirt werden kann, spricht die erwähnte einbasische Natur der Säure gegen diese Auffassung.

Ich habe mich nun in der Folge bemüht, die von mir vertretene Ansicht experimentell zu begründen; ich habe die Einwirkung des Wasserstoffs weiter fortgesetzt, um die Säuren:



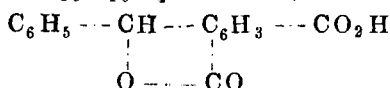
darzustellen, habe aber immer ein negatives Resultat erhalten; ich habe dann weiter verschiedene zweibasische Säuren der Einwirkung von Zn und HCl unterworfen, ohne jedoch die Ueberführung von COOH und COH erreichen zu können. Diese erfolglosen Versuche haben mir natürlich die Unrichtigkeit meiner Anschauung gezeigt und sind Veranlassung geworden, dass eine eingehendere Publication meiner Versuche bis jetzt unterblieben ist.

Neuerdings haben nun Reductionsversuche mit der β -Benzoylbenzoësäure, mit welchen sich Hr. Roterling im hiesigen Laboratorium beschäftigt, ein unerwartetes Licht auf die mehrfach erwähnte Säure geworfen. Die β -Benzoylbenzoësäure nimmt, ähnlich wie die α -Säure, 2 At. H auf, aber die entstehende Benzhydrylbenzoësäure ist als solche nicht existenzfähig, sie spaltet im Augenblick ihres Entstehens H_2O ab und geht in ihr inneres Anhydrid:



über. Dieses Anhydrid ist sehr beständig; erst durch längeres Kochen mit kohlensaurem Alkali oder mit Barythydrat kann es in Lösung gebracht werden, die entstehenden Salze scheinen aber nur bei Gegenwart von viel überschüssiger Base in wässriger Lösung beständig zu sein, sie zerfallen ausserordentlich leicht in freie Base und sich abscheidendes Anhydrid.

Es unterliegt nun wohl keinem Zweifel, dass ähnliche Verhältnisse bei der Säure $C_{15}H_{10}O_4$ stattfinden, dass ihr die Formel:



zukommt, und dass auch hier die Anhydridbindung eine so innige ist, dass die eigentlichen neutralen Salze mit 2 At. R gar nicht oder doch nur unter besonderen Bedingungen existenzfähig sind. Dieser letztere Umstand unterscheidet die erwähnte Säure von der sonst analogen Terebinsäure, welche neben dem Carboxyl ebenfalls die Lactidgruppe enthält, aber ohne Schwierigkeit in Salze mit 2 At. Metall übergeführt werden kann und stellt sie und das Anhydrid der β -Benzoylbenzoësäure mehr den von Fittig und Mielck beobachteten, bromhaltigen Anhydriden der Piperinsäure an die Seite.

Ob der Uebergang. der beiden durch Wasserstoffaddition ohne Frage zuerst entstehenden Benzhydrilsäuren in lactidartige Derivate von der Gruppierung der Atome, also von der Stellung der Seitenketten am Benzolrest abhängig ist oder nicht, will ich vorläufig dahin gestellt sein lassen. Es liegt natürlich die Annahme sehr nahe, dass der H_2O -Austritt durch eine benachbarte Stellung der Seitenketten bedingt sei, und dass daraus ein neuer Beweis für die Orthostellung der β -Benzoylbenzoësäure hergeleitet werden könne. Für die Benzoylisoptalsäure ergiebt sich dann die Stellung 1, 2, 3 oder wahrscheinlicher 1, 3, 4.

92. C. Loring Jackson: Ueber Benzylcyanat.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Biedermann.)

Im Verlauf meiner Darstellung organischer Selenverbindungen¹⁾ habe ich noch die folgenden bereitet.

Benzylselencyanat, C^7H^7SeCN , erhält man leicht, wenn Kaliumselencyanat (nach Crookes²⁾ bereitet) mit Benzylchlorid behandelt wird. Der Körper krystallisirt in schönen, weissen, prismatischen Nadeln. Es zeigt einen dem des Benzylsulfocyanats ähnlichen, aber weit widrigeren Geruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei 71.5° ; er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders in heissem, und in Aether.

Wenn man diesen Körper in der Kälte mit rauchender Salpetersäure behandelt, so tritt die Nitrogruppe ein und es entsteht Nitro-

¹⁾ Jackson, diese Ber. VII, S. 1277; VIII, S. 109.

²⁾ Crookes, J. Liebig's Ann. Chem. 78, S. 177.