

Da das Diäthylcyanamid, aus welchem das Diäthylamin gewonnen wurde, direct aus Cyanamid dargestellt worden war, so geht hieraus wohl mit Sicherheit hervor, dass in dem Cyanamid die beiden Wasserstoffatome an einem und demselben Stickstoffatome sich befinden und daher die für das Cyanamid allein zulässige Formel folgende ist:



Rom, Istituto chimico, Anfang März 1877.

111. L. Claisen: Untersuchungen über organische Säurecyanide.

Erste Mittheilung.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 7. März.)

Ueber das Verhalten des Cyanbenzoyls gegen Salzsäure.

Schon mehrfach hat man sich bemüht, die schöne und glatte Umsetzung, die die Ueberführung der Alkylcyanide und Cyanwasserstoff-Aldehyde in Säuren mit gleich viel Kohlenstoffatomen gestattet, auch auf die Cyanide organischer Säureradikale auszudehnen und so zu jener Klasse eigenthümlicher Ketonsäuren $\text{R} \cdot \overset{1}{\text{CO}} \cdot \text{COOH}$ zu gelangen, als deren einzigen Repräsentanten man gegenwärtig die Brenztraubensäure aufzufassen pflegt. Alle diesbezüglichen Versuche indess — so diejenigen Strecker's¹⁾ über das Benzoylcyanid, die Hübner's²⁾ über das Cyanacetyl — führten nur zu negativen Resultaten, indem sich die betreffenden Säurecyanide stets in die ursprüngliche Säure und Cyanwasserstoff zurückverwandelten. Am schlagendsten zeigte sich diese durch die Stellung bedingte Verschiedenheit der Cyangruppe an dem von Hübner studirten Verhalten zweier Isomeren, des Cyanacetylbromids und des Bromacetylcyanids, von denen ersteres bei Behandeln mit Alkalien in Malonsäure und Ammoniak, letzteres in Bromessigsäure und Cyanwasserstoff zerfiel. —

Immerhin schien mir dieses abweichende Verhalten der Säurecyanide interessant genug, um es an einem Beispiele, dem leicht und in jeder Menge darstellbaren Benzoylcyanid, einer erneuten und eingehenden Prüfung zu unterziehen. Die mit dieser Verbindung angestellten Versuche haben ergeben, dass es in der That möglich ist, dieselbe in eine Säure $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$ umzuwandeln, wenn man sich an Stelle der von Strecker angewandten alkalischen Agentien concen-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XC, 62,

²⁾ Ebendas. CXX. 334; CXXIV, 315; CXXXI. 66.

trirter Salzsäure bedient und die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen lässt.

Die Darstellung des Cyanbenzoyls geschah nach der von Liebig und Wöhler¹⁾ angegebenen, von Strecker genauer beschriebenen Methode durch Destillation von Benzoylchlorid mit Cyanquecksilber. Das durch Waschen mit Wasser von Chlorquecksilber befreite, durch mehrfache Rectification und Auspressen des krystallinisch erstarrenden Destillates gereinigte Produkt zeigte alle die von Strecker beschriebenen Eigenschaften, siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 206—208°, verflüssigte sich bei 32.5—34° und erstarrte nach dem Schmelzen jedesmal völlig zu einer festen Masse.

Zunächst versuchte ich die Einwirkung concentrirter Salzsäure in der Wärme, ohne indess so zu dem gewünschten Resultat zu gelangen. Kocht man Cyanbenzoyl mit concentrirter Salzsäure andauernd am Rückflusskühler, so erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einer halbfesten Masse von Salmiak und Benzoëssäure. Wesentlich das gleiche Resultat erhielt ich beim Erhitzen von Benzoylcyanid mit dem mehrfachen Volumen rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100°; doch zeigte sich schon hier die Benzoëssäure mit einem anderen ölförmigen, in Alkalien leicht löslichen Produkt von gelblichrother Farbe verunreinigt. Erst die Einwirkung von concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsprach völlig den gehegten Erwartungen. Schliesst man Cyanbenzoyl mit dem $2\frac{1}{2}$ fachen Volumen rauchender Salzsäure von 1.20 spec. Gewicht in Röhren ein, so scheint anfänglich keine Einwirkung stattzufinden. Erst im Verlauf mehrerer Tage löst sich das Cyanid allmählig auf, während die Flüssigkeit eine anfangs schwach, später intensiv gelbliche Färbung annimmt. Noch bevor sich alles Cyanid gelöst, beginnt die Ausscheidung von Salmiak; nach 4 bis 5 tägigem Stehen trübt sich die salzsaure Lösung und scheidet am Boden der Röhre ein gelbes Oel aus, während die überstehende Flüssigkeit wieder völlig klar und farblos wird. Nach achttägigem Stehen schien die Ausscheidung dieses Oeles beendet; die Röhren wurden alsdann noch eine halbe Stunde im Wasserbade auf 70° erwärmt, der Röhreninhalt mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand, ein Syrup von gelblicher Farbe, wurde in kohlen-saurem Kali gelöst, diese Lösung erst für sich, dann nach dem Zusatz von Salzsäure, mit Aether ausgeschüttelt und dieser letztere ätherische Auszug verdunstet. Die so erhaltene dickkölige Säure erstarrte im Exsiccator zu einer strahlig- oder prismatisch-krystallinischen Masse; durch sorgfältiges Appressen von anhaftendem Oele befreit und durch längeres Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, lieferte

¹⁾ Ebendas. III, 267.

sie bei der Analyse Zahlen, die hinlänglich mit denen der erwarteten Säure $C_8 H_6 O_3$ übereinstimmen:

	Berechnet.	Gefunden.
C_8	64.00	63.82
H_6	4.00	4.03
O_3	32.00	—
	<u>100.00.</u>	

Die neue Säure schmilzt bei $65-66^{\circ}$; beim Erhitzen im Reagircylinder siedet sie zum Theil anscheinend ohne Zersetzung, zum Theil unter Zerfallen in CO_2 und Benzaldehyd. In Wasser ist sie ungemein leicht löslich; die Lösung entwickelt beim Kochen keinen Geruch nach Bittermandelöl. —

Ich beabsichtige zunächst, einerseits den ganzen Verlauf dieser Zersetzung des Cyanbenzoyls mit Salzsäure in seinen einzelnen Zwischenstadien zu verfolgen, andererseits das Verhalten der neuen Säure genauer zu studiren, um mit völliger Sicherheit zu entscheiden, ob derselben in der That die vermuthete Constitution $C_6 H_5 \cdot CO \cdot COOH$ und der Charakter einer aromatischen Brenztraubensäure (Phenylglyoxalsäure, Benzoylameisensäure) zukommt. Von weiterem Interesse dürfte dann auch der Versuch sein, von der Orthonitrobenzoesäure ausgehend, vermittelt des Orthonitrobenzoylcyanids zur jener orthoamidirten Phenylglyoxalsäure zu gelangen, als deren inneres Amid Kekulé¹⁾ bekanntlich das Isatin auffasst.²⁾

Anderweitige Versuche, mit denen ich gegenwärtig noch beschäftigt bin, beziehen sich auf die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cyanbenzoyl. Sie wurden unternommen in der Hoffnung, durch Austausch des Sauerstoffs gegen Chlor zu einem Phenylbichloracetonitril und von diesem aus zu der bereits von Radziszewski³⁾ auf anderem Wege dargestellten Phenylbichloressigsäure zu gelangen. Da diese Versuche indessen noch nicht zu völligem Abschlusse gediehen sind, behalte ich ihre Veröffentlichung einer späteren Mittheilung vor.

¹⁾ Diese Berichte II, 748.

²⁾ In dem soeben ausgegebenen letzten Hefte des 185. Bandes von Liebig's Annalen stellt C. Wachendorff eine andere Synthese des Isatins in Aussicht. Derselbe will von dem Orthonitrobenzylcyanid ausgehend Orthonitro- und Amidophenylessigsäure darstellen und diese in Orthoamidophenylglyoxalsäure überführen. Mir scheint der oben angedeutete Weg insofern aussichtsvoller, als hier das mittlere Kohlenstoffatom von vornherein als CO enthalten ist und somit die in ihrem Erfolg immerhin zweifelhafte Oxydation der Amidophenylessigsäure zu Amidophenylglyoxalsäure umgangen wird.

³⁾ Diese Berichte II, 207.