

In dieser Beziehung ist vielleicht die Beobachtung von Interesse, dass bei 2 Hunden, die einige Wochen vorher mit Erfolg d. h. unter Auftreten von Phenol, operirt waren, die Phenol-Ausscheidung bei erneuter Darmunterbindung ausblieb, als gleichzeitig eine Gallenfistel angelegt wurde. Ob die Galle auf den Ablauf der Prozesse im Darm oder die Operation auf den Allgemeinzustand modificirend einwirkt, oder ob die Gallensäuren selbst, deren Molekül sicher zu einem grossen Theil der aromatischen Reihe angehört, das Material für die Phenolbildung darstellen, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Berlin, den 27. April 1877.

Chemisches Laboratorium des pathologischen Instituts.

## 216. L. Claisen: Untersuchungen über organische Säurecyanide.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 29. April.)

Ueber Eigenschaften und Verhalten der aus Benzoylcyanid entstehenden Säure  $C_8H_6O_3$ .

Vor einiger Zeit veröffentlichte ich in diesen Berichten <sup>1)</sup> eine kurze Mittheilung über Bildung und Eigenschaften einer neuen aromatischen Säure, die durch gemässigte Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Benzoylcyanid erhalten worden war und in ihrer Zusammensetzung  $C_8H_6O_3$  mit der Formel der erwarteten phenylirten Glyoxalsäure  $C_6H_5.CO.CO.OH$  übereinstimmte. In demselben Hefte <sup>2)</sup> theilten auch Hübner und Buchka — unter Hinweis auf eine mir leider entgangene Notiz in den „Nachrichten von der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen <sup>3)</sup>“ — mit, dass sie das Studium dieser schon von Strecker versuchten Umsetzung des Cyanbenzoyls wieder aufgenommen hätten und gleichfalls zu einer „Phenoxyssäure“  $C_8H_6O_3$  gelangt seien. Gerne würde ich unter diesen Umständen auf eine weitere Bearbeitung der fraglichen Säure verzichten und meinen Untersuchungen eine andere Richtung gegeben haben; auffallende Verschiedenheiten indess in den Eigenschaften der beiderseits erhaltenen Produkte, liessen mir zunächst eine Fortführung der begonnenen Arbeit, ein eingehenderes Studium und eine bestimmtere Charakterisirung meiner Säure dringend wünschenswerth erscheinen. Eine sorgfältige Wiederholung meiner Versuche und die Darstellung einer Reihe von Derivaten hat denn in der That, wie ich kaum anders erwarten konnte, den durchaus einheitlichen Charakter meiner Säure

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, S. 429.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, S. 479.

<sup>3)</sup> Jahrgang 1876, S. 680.

ausser Zweifel gesetzt und ihre Verschiedenheit von Hübner's und Buchka's Phenoxyssäure ergeben; vielleicht entspreche ich einem Wunsche der genannten Chemiker, wenn ich durch kurze Mittheilung der bisher gewonnenen Resultate ihnen einige vorläufige Anhaltspunkte zum Vergleiche mit ihrer Säure liefere.

Zur Darstellung der Säure dienten mir diesmal 500 Gr. völlig reiner, constant siedenden und von flüssigen Antheilen sorgfältig befreiten Benzoylcyanids, welches in Portionen von 20—40 Gr. andert-halb Wochen lang der Einwirkung rauchender Salzsäure von 1.19 spec. Gew. überlassen wurde. Dem schon früher geschilderten, sehr lang-samen Verlaufe der Reaction habe ich nichts beizufügen; nachträglich bemerke ich nur, dass in allen Fällen, wo die Reaction in geschlosse-nen Gefässen (zugeschmolzenen Röhren) ausgeführt wurde, diese beim Öffnen einen nicht unbeträchtlichen Druck zeigten, dass die dabei auftretenden Gase in Barytwasser einen Niederschlag bewirkten und somit ein — allerdings nur geringer — Antheil der entstandenen Produkte sich unter Kohlensäureabspaltung weiter zersetzt hatte. Nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben hinter-blieb die Säure, noch gemengt mit anderen Produkten, als ein gelb-licher, dicker Syrup; derselbe wurde in kohlensaurem Kali gelöst und nach Entfernung eines ungelöst gebliebenen, bittermandelölarig riechen-den, harzigen Körpers mit Aether ausgeschüttelt, welcher beträchtliche Mengen einer schön krystallisirenden Verbindung, wahrscheinlich eines amidartigen Zwischenproduktes, aus der alkalischen Lösung aufnahm. Auf nunmehrigem Zusatz von Salzsäure schied sich die Säure als ölförmige Schicht ab; in bereits früher beschriebenen Weise isolirt, stellte sie ein dicköliges Liquidum von gelblicher Farbe dar, das nach längerem Stehen im Exsiccator nahezu vollständig zu einer Krystall-masse erstarrte.

Die Ausbeute kann als eine befriedigende bezeichnet werden; aus den angewandten 500 Gr. Cyanid wurden gegen 400 Gr. der erwähn-ten syrupförmigen, bis auf einen geringen Rückhalt an Wasser und Aether schon sehr annähernd reinen Säure gewonnen. Von Hübner's und Buchka's Verfahren unterscheidet sich das hier beschriebene wesentlich durch die Anwendung wässeriger Säure und Vermeidung jeglicher Erwärmung, während jene Chemiker sich wasserfreier Säuren und erhöhter Temperaturen bedienen.

Auf die erwähnte Weise erhält man die Säure in Form einer schwach gelblich gefärbten, noch mit etwas Oel getränkten, aus klei-nen durcheinander gewachsenen Prismen bestehenden, krystallinischen Masse; seltener scheiden sich aus dem Oel grössere, wohlausgebildete, durch Vorwalten zweier gegenüberliegenden Flächen fast tafelartige, prismatische Krystalle aus. Zur Reinigung genügt es, das anhaftende Oel durch Absaugen und längeres Liegen auf porösen Platten im

Exsiccator zu entfernen; Abpressen ist nicht zu empfehlen, da sich hierbei — sei es durch den Druck, sei es durch Anziehen von Feuchtigkeit — die Säure wieder verflüssigt. Den Schmelzpunkt fand ich bei 60—63°; eine genauere Bestimmung war wegen des schon zwischen 50—60° beginnenden Erweichens nicht ausführbar. Trotz dieses incorrecten Schmelzpunktes lieferten die Analysen stets sehr genau stimmende Zahlen; es scheinen also, ähnlich wie bei der Benzoësäure, selbst geringe Verunreinigungen den Schmelzpunkt in nicht unbeträchtlicher Weise zu beeinflussen. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich die an sich rein weisse Säure hellgelb. In Wasser ist sie ungemein löslich, so dass sie schon mit sehr geringen Mengen desselben zu einer, manchmal schwach getrüben Lösung zerfliesst.

Zur völligen Reinigung der Säure bediente ich mich zweier Wege; einmal verwandelte ich sie in den Aethyläther und diesen durch Verseifung in das Kalisalz; einen anderen Theil führte ich in das reine Silbersalz über. Die aus beiden Salzen abgeschiedenen Säuren zeigten sich untereinander sowohl, als mit der ursprünglichen identisch. Alle hier beschriebenen Produkte wurden analysirt und erwiesen sich durch sehr genau stimmende Zahlen, so wie durch ihr homogenes Aeusseres als reine Derivate einer Säure  $C_8 H_6 O_3$ .

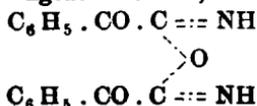
Der Aethyläther, in bekannter Weise durch Sättigen einer alkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas gewonnen, stellte ein schwach gelbgrün gefärbtes, angenehm riechendes, in Wasser unlösliches, nahezu völlig bei 250—255° siedendes Liquidum dar. Constanteren Siedepunkt noch zeigte ein durch Destillation im luftverdünntem Raume gereinigtes, unter einem Drucke von 29 Mm. fast in seiner ganzen Menge bei 143—143.5° siedendes Präparat. Der so erhaltene Aether verseifte sich mit alkoholischem Kali momentan unter Abscheidung des in kaltem Alkohol fast unlöslichen Kalisalzes  $C_8 H_5 O_3 \cdot K$ , welches durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in feinen, flachen, meist concentrisch gruppirten Prismen gewonnen wurde. Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes mit Salzsäure, so scheidet sich die freie Säure als schweres, fast farbloses Oel ab. Die mit Aether aufgenommene, nach dem Verdunsten desselben ölförmig zurückbleibende Säure zeigte genau die früher beschriebenen Eigenschaften, erstarrte im Exsiccator bald krystallinisch und schmolz — gleichfalls nach vorhergehendem geringen Erweichen — bei 65—66°.

Das Silbersalz,  $C_8 H_5 O_3 \cdot Ag$ , erhält man durch Ausfällen des Kalisalzes mit Silbernitrat als einen weissen, dichten, anscheinend krystallinischen Niederschlag, der sich unter geringer Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in hübschen, kleinen, vier- und sechsseitigen Täfelchen ab. Wässrige Salzsäure zersetzt dieses Silbersalz sogleich unter Abscheidung der Säure als eines schweren Oeles; die in bereits

beschriebener Weise isolirte Säure stimmte in ihrem Schmelzpunkte 65—66° genau mit der vorigen überein.

Von anderen Salzen habe ich bisher nur das Barimsalz untersucht, welches, in kaltem Wasser schwer löslich, aus einer heiss gesättigten Lösung in sternförmig oder halbkugelig vereinigten Prismen herauskrystallisirt, die kein Krystallwasser enthalten.

Diese Thatsachen lassen hinsichtlich des einheitlichen Charakters meiner Säure keinen Zweifel mehr und beweisen ihre völlige Verschiedenheit von Hübner's und Buchka's Phenoxyssäure. Letztere zeigt in mancherlei Beziehung eine, vielleicht rein zufällige Uebereinstimmung mit Mandelsäure; diese schmilzt bei 115°<sup>1)</sup>, bildet nach Zinin<sup>2)</sup> ein in farblosen, rhombischen Tafeln krystallisirendes, wasserfreies Barimsalz und stimmt, wie ich mich überzeugt habe, auch in den Eigenschaften ihres Bleisalzes sehr nahe mit der Phenoxyssäure überein. In der That hätte ja die Bildung von Mandelsäure in diesem Falle nichts Ueberraschendes; man braucht nur jenes stickstoffhaltige Zwischenprodukt  $C_{16}H_{13}N_2O_3$ , dem Hübner und Buchka, wohl ohne zwingenden Grund, die Formel:



geben, als ein Additionsprodukt:



aufzufassen, um sogleich zu verstehen, wie bei einer Spaltung des Benzoylcyanids in Benzoësäure und Cyanwasserstoff und gleichzeitigem Zerfallen der entstehenden Säure  $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$  in Kohlensäure und Benzaldehyd — dessen Auftreten ja auch von jenen Chemikern constatirt wurde — alle Bedingungen einer Mandelsäurebildung gegeben sind. Von einem eingehenderen vergleichenden Studium glaubte ich indess absehen zu müssen, da die genannten Chemiker eine Fortsetzung und baldige ausführliche Mittheilung ihrer Arbeiten in Aussicht gestellt haben.

Um mir nun auch über die Constitution meiner Säure einige Aufklärung zu verschaffen, habe ich mich zunächst dem Studium ihrer Reductionsprodukte zugewandt. Natriumamalgam wirkt — anfangs unter Erwärmung — auf eine verdünnte Lösung der Säure ein und führt sie in Mandelsäure über. Energischer reducirend wirkt Jodwasserstoff; erhitzt man die Säure mehrere Stunden mit einer Jodwasserstofflösung von 1.67 spec. Gewicht und etwas amorphem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, so geht sie in sehr glatter

<sup>1)</sup> Nach O. Müller, Jahresbericht 1878, S. 625; ein im hiesigen Laboratorium bereitetes, sehr reines Präparat zeigte den Schmelzpunkt 117—118°.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1868, S. 627.

Reaction in eine schwer lösliche Säure über, die, durch Lösen in kohlen-saurem Natron und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt, alle Eigenschaften reiner Alphenolylsäure zeigte.

Diese Reactionen scheinen mir für die chemische Natur meiner Säure völlig beweisend; sie charakterisiren dieselbe als eine wahre Ketonsäure und lassen für sie keine andere Constitution zu wie jene, die auch Hübner und Buchka für ihre Phenoxyssäure:



in Anspruch nehmen.

Im Anschluss an die zur Zeit üblichen Benennungen „Phenyl-essigsäure“ und „Phenylglycolsäure“ sei sie vorläufig als Phenylglyoxyssäure bezeichnet.

Bonn, 26. April 1877.

## 217. H. Schröder: Ueber einfache Volumverhältnisse vieler fester organischer Verbindungen.

(Eingegangen am 9. April.)

I. Veranlasst durch die für eine Reihe von Silbersalzen von mir wahrgenommenen Regelmässigkeiten (d. Ber. IX, 1888—90) habe ich mehrere organische Silbersalze dargestellt und auf ihre Dichtigkeit bestimmt. Die Bestimmungen sind in Benzol gemacht, auf Wasser von 4° als Einheit bezogen und auf den leeren Raum reducirt nach der in Poggendorff's Annalen Bd. 106, S. 226 und den folgenden von mir angegebenen Methode.

- 1) Für Silberacetat =  $C_2 Ag H_3 O_2$ ;  $m = 167$ , hatte ich gefunden:  $s = 3.222$  bis  $3.259$ ;  $v = 51.3$  bis  $51.8$  (Dichtigkeitsmessungen Seite 15).
- 2) Silberbutyrat =  $C_4 Ag H_7 O_2$ ;  $m = 195$ , stellte ich dar durch Fällung von Silbernitrat mit normal buttersaurem Natrium, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether, und Trocknen über Schwefelsäure im Dunkeln. Ich erhielt:  
 $s = 2.353$  Schröder;  $v = 82.9$ .
- 3) Isovaleriansaures Silber =  $C_5 Ag H_9 O_2$ ;  $m = 209$ . Ich stellte es dar durch Fällen von Silbernitrat mit isovaleriansaurem Natrium, copiöses Auskochen des Niederschlags mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure im Dunkeln. Die Analyse der Substanz gab 51.59 pCt. Silber; die Rechnung verlangt in Uebereinstimmung damit 51.68 pCt. Für diese Substanz erhielt ich:  
 $s = 2.110$  Schröder;  $v = 99.0$ .