

wieder auflösten) stattfand. Es ist somit das Verhalten während des Eindampfens erklärt.

Sodann möchte ich noch erwähnen, dass ich bei der Oxydation des Terpentins mit saurem chromsauren Kalium und Schwefelsäure ausser Terephtalsäure noch eine andere Säure, mit Eigenschaften ähnlich denen der Isophtalsäure, gefunden habe. Es war nicht möglich sie von der Terephtalsäure zu trennen.

Die zwei Säuren entstehen gleich zu Anfang der Reaction im Oxydationskolben und bilden mit Chromoxyd einen festen, grünlichen, harzigen Körper, der auf dem Oxydationsgemisch schwimmt.

Auffallend ist es, dass die Terephtalsäure, wenn sie mit der oben genannten Säure gemengt ist, sich z. B. in Methylalkohol in nicht unbeträchtlicher Menge mit auflöst, wie dies bei der Darstellung des Methyläthers zu beobachten war.

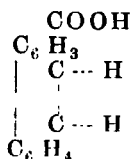
Zürich, den 15. August 1877.

422. F. E. Japp und G. Schultz: Ueber Phenanthrencarbonsäure.
(Eingegangen am 20. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Das von uns benutzte Ausgangsmaterial war ein mehrmals aus Alkohol umkrystallisiertes Phenanthrenpräparat, welches nur noch geringe Mengen von Anthracen enthält. Es wurde zunächst durch längeres Erhitzen mit dem gleichen Gewichte conc. Schwefelsäure bei 100° in die Monosulfosäure und diese in ihr Kalksalz verwandelt.

Auf die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenanthren entstehenden Nebenprodukte werden wir bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Das phenanthrensulfo-saure Calcium konnten wir durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht von seinen Beimengungen befreien. Durch Destillation des daraus dargestellten Kaliumsalzes mit Blutlaugensalz erhielten wir ein ölförmiges theilweise erstarrendes Nitril, welches wir mit alkoholischem Kali verseiften. Nach dem Aufhören der Ammoniakentwicklung konnte aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure eine Säure in weissen, voluminösen Flocken ausgefällt werden, die sich als die erwartete Phenanthrencarbonsäure



erwies.

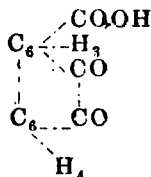
0.3058 Gr. Substanz gaben 0.9084 CO₂ und 0.1220 H₂ O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₂ .		Gefunden.
C ₁₅	180	81.08	81.00
H ₁₀	10	4.50	4.41
O ₂	32	14.41	—
	222	99.99.	

Die Säure ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und schmilzt bei 260°. Sie sublimirt unter theilweiser Verkohlung und Bildung von Phenanthren in grossen, baumförmig verzweigten Nadeln. Die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser. Das in heissem Wasser leicht lösliche Bariumsalz krystallisirt beim Erkalten in schönen, büschelförmig gruppirten Nadeln, deren Analyse zu der Formel (C₁₄ H₉ . COO)₂ Ba + 2H₂ O führte.

Bei der Destillation der Säure mit Natronkalk entstand Phenanthren, welches durch seinen Schmelzpunkt und daraus gewonnenes Phenanthrenchinon leicht nachgewiesen werden konnte. Anthracen aus etwa beigemengter Anthracencarbonsäure war nicht vorhanden.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wird die Phenanthrencarbonsäure in Phenanthrenchinoncarbonsäure



verwandelt.

Diese interessante Säure besitzt die Farbe des Phenanthrenchinons, kann jedoch durch seine Löslichkeit in kalter Sodalösung leicht von letzterem unterschieden werden. Da sie ferner in saurem schwefligsauren Natrium löslich ist, so ist die Trennung von bei der Oxydation unverändert gebliebener Phenanthrencarbonsäure leicht zu erzielen. Ihr Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, da er über 315° liegt.

Eine Analyse lieferte folgende Resultate:

0.3436 gr. Substanz geben 0.8969 CO₂ und 0.1028 H₂ O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₈ O ₄ .		Gefunden.
C ₁₅	180	71.43	71.19
H ₈	8	3.17	3.32
O ₄	64	25.40	—
	252	100.00.	

Ueber die nähere Untersuchung der oben angeführten Verbindungen ¹⁾, namentlich ihrer weiteren Oxydationsprodukte hoffen wir bald ausführlichere Mittheilungen machen zu können.

423. L. Claisen: Untersuchungen über organische Säurecyanide.

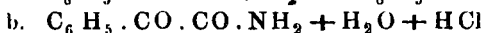
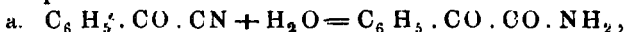
III. Mittheilung.

(Aus dem chemischen Institut zu Bonn.)

(Eingegangen am 28. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die Amide der Phenylglyoxalsäure.

In meiner ersten Mittheilung ²⁾ über die Einwirkung concentrirter wässriger Salzsäure auf Cyanbenzoyl sprach ich die Absicht aus, die einzelnen Phasen dieses Processes und die dabei entstehenden amidartigen Zwischenprodukte einem eingehenderen Studium zu unterwerfen. Damals schon hob ich hervor, dass man bei dieser Reaction wesentlich zwei Stadien zu unterscheiden habe, einmal die allmähliche Auflösung des Benzoylcyanids in der Salzsäure zu einer klaren, kaum gefärbten Flüssigkeit und weiterhin die Abscheidung von Salmiak und Phenylglyoxalsäure aus dieser Lösung. Offenbar geht hier der Bildung der Säure die des zugehörigen Amids voraus, so dass erstere als das Endprodukt zweier successive verlaufenden Reactionen:



aufzufassen ist.

In der That erhält man ein Zwischenprodukt von angegebener Zusammensetzung stets in ziemlicher Menge bei der Bereitung der Phenylglyoxalsäure. Löst man nämlich die rohe Säure, so wie sie dem Reactionsprodukt von Cyanbenzoyl und concentrirter Salzsäure durch Ausschütteln von Aether entzogen wurde, in wässrigem kohlen-sauren Kali und schüttelt abermals mit Aether aus, so hinterbleibt bei dem Verdunsten dieses letzteren ein schön krystallisirendes, leicht in Aether und Alkohol, schwieriger in Wasser lösliches Produkt, das sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Ammoniakentwicklung rasch in phenylglyoxalsaures Salz umwandelt. — Ein von diesem in seinen Eigenschaften durchaus abweichendes Produkt wurde mehrfach erhalten, als ich zu dem erwähnten rohen Gemisch von Säure und Amid einen beträchtlichen Ueberschuss kohlen-sauren Kalis hinzufügte:

¹⁾ Liebermann und G. v. Rath (diese Ber. VIII, 246, Anm.) scheinen schon bereits vor einigen Jahren eine Phenanthrencarbonsäure unter Händen gehabt zu haben, jedoch gaben sie an, dass dieselbe bei der Oxydation Phenanthrenchinon liefere.

²⁾ Diese Berichte X, 429.