

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

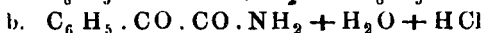
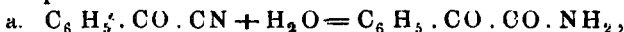
**423. L. Claisen: Untersuchungen über organische Säurecyanide.**  
III. Mittheilung.

(Aus dem chemischen Institut zn Bonn.)

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

**Die Amide der Phenylglyoxalsäure.**

In meiner ersten Mittheilung <sup>2)</sup> 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:

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 429.

in diesem Falle trübte sich die **anfangs klare Lösung** und sonderte allmählich einen weissen, **krystallinischen Niederschlag** ab, der sich nicht mit Aether ausschütteln liess, daher abfiltrirt und mit Wasser und Aether gewaschen wurde. In letztgenannten Mitteln kaum löslich, wurde er leicht von verdünnter Natronlauge aufgenommen, entwickelte beim Erwärmen damit reichlich Ammoniak und verwandelte sich in phenylglyoxalsaures Natrium, aus welchem die freie Säure mit allen früher beschriebenen Eigenschaften isolirt werden konnte.

In der Erwartung, die hier als Nebenprodukte erhaltenen Amide in grösserer Menge und sogleich frei von Phenylglyoxalsäure zu gewinnen, liess ich nun abermals Salzsäure auf Cyanbenzoyl einwirken, die Reaction in dem Momente unterbrechend, sobald völlige Lösung des Cyanids eingetreten war. Verarbeitet man das Cyanbenzoyl in Portionen von 10 Gr. (auf die doppelte Menge rauchender Salzsäure von 1.19 spec. Gew.), so ist bei häufig wiederholtem Durchschütteln, diese Lösung in etwa 12 Stunden beendet; man giesst die klare, salzsaure Flüssigkeit in Wasser, filtrirt von der ausgeschiedenen, aus feinen, weissen Prismen bestehenden, noch nach unzersetztem Cyanbenzoyl riechenden Krystallmasse ab und trocknet dieselbe auf porösen Platten. Beträchtliche Mengen des Amids sind noch in der abfiltrirten Lösung enthalten und können derselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden, nicht aber durch Eindampfen. Im letzteren Falle trübt sich die Flüssigkeit bei einer bestimmten Concentration und scheidet alsdann beim Erkalten ölformige Phenylglyoxalsäure nebst etwas Benzoösäure ab, während die überstehende wässrige Lösung Salmiak enthält. — Einfacher noch gewinnt man das Amid, indem man die salzsaure Lösung sogleich in Aether giesst, gut durchschüttelt, die beiden Schichten trennt und den Aether verdunstet; die Verbindung bleibt dann in Form schöner, klarer, an der Glaswandung anliegender Prismen zurück.

Zur völligen Reinigung krystallisirt man die Verbindung noch aus heissem Schwefelkohlenstoff um, aus welchem sie sich beim Erkalten in feinen, flachen, meist concentrisch gruppirten Prismen wieder abscheidet. Eine Reihe genau stimmender Analysen ergab für sie die Formel  $C_8 H_7 NO_2$ , entsprechend der Zusammensetzung des Phenylglyoxalsäureamids:  $C_6 H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ .

Die Verbindung — ich bezeichne sie zur Unterscheidung von den gleich zu beschreibenden Isomeren als  $\alpha$ -Amid — zeigt folgende Eigenschaften. Sie schmilzt bei  $90-91^\circ$ , löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, langsam aber vollständig auch in Wasser und besitzt einen eigenthümlich scharfen, schwach bitteren Geschmack. Verdünnten Alkalilaugen gegenüber spielt sie die Rolle einer schwachen Säure, d. h. sie löst sich ohne Ammoniakentwicklung schon in der Kälte spielend leicht darin auf und fällt auf Zusatz einer

Säure wieder aus. Ammoniak tritt erst bei Erwärmen der alkalischen Lösung auf; säuert man nunmehr an und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben eine anfangs ölarartige, im Exsiccator erstarrende Masse, die sich durch Schmelzpunkt, leichte Löslichkeit in Wasser und Zerfliesslichkeit an feuchter Luft als identisch mit der früher beschriebenen Phenylglyoxalsäure erweist.

Wie eben erwähnt, fällen Säuren aus der alkoholischen Lösung das Amid wieder aus, aber nicht in unverändertem Zustande. Und zwar sind die hierbei entstehenden Produkte auch unter sich wiederum verschieden, je nachdem sie durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zusatz einer stärkeren Säure abgeschieden werden.

Leitet man in die alkalische Lösung einen andauernden Strom von Kohlensäure, so fällt ein weisser, krystallinischer, aus feinen, flachen, fast tafelförmigen Prismen bestehender Niederschlag. Die Analyse der erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschenen und im Exsiccator gefrorenen Substanz ergibt völlige Uebereinstimmung mit der für das  $\alpha$ -Amid gefundenen Formel  $C_8H_7NO_2$ . In seinen Eigenschaften weicht dieses  $\beta$ -Amid wesentlich von dem erstbeschriebenen Isomeren ab; es schmilzt schon bei  $64-65^\circ$ , ist wenig löslich in kaltem Wasser, kaum in Aether, leicht in Alkohol; concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit intensiv gelber Färbung auf.

Lässt man dagegen die alkoholische Lösung des  $\alpha$ -Amids in überschüssige, verdünnte Salzsäure eintropfen, so scheidet sich ein schneeweisser, pulveriger Niederschlag ab, der sich hauptsächlich durch seinen bei  $130^\circ$  liegenden Schmelzpunkt von dem  $\beta$ -Amid unterscheidet, in seiner Zusammensetzung  $C_8H_7NO_2$  jedoch mit demselben übereinstimmt. Dieses dritte Isomere —  $\gamma$ -Amid — stellt nach dem Auswaschen mit Aether und Wasser ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das sich kaum in Aether, Benzol und Chloroform löst, leicht dagegen von Alkohol aufgenommen wird und sich in feinen, büschelförmig vereinigten Prismen daraus wieder abscheidet. Aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung krystallisiren erst nach einiger Zeit hübsch ausgebildete, vierseitige Täfelchen wieder heraus. Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt es das charakteristische Verhalten des  $\beta$ -Amids. In letzteres lässt es sich übrigens leicht wieder zurückverwandeln, indem man in die alkalische Lösung Kohlensäure einleitet; der hierbei entstehende krystallinische Niederschlag zeigt alle Eigenschaften des oben beschriebenen  $\beta$ -Amids.

Erst ein eingehenderes Studium dieser Körper kann lehren, ob die beobachteten Verschiedenheiten auf Polymerie oder auf chemische Isomerie im engeren Sinne oder endlich auf sogenannte physikalische Isomerie zurückzuführen sind. Jedenfalls gewinnt angesichts dieser Isomerieverhältnisse die von Hübner und Buchka behauptete, seitdem allerdings nicht weiter bestätigte Existenz einer mit der Phenyl-

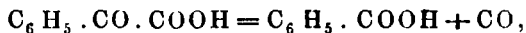
glyoxalsäure gleich zusammengesetzten „Phenoxyssäure“ ein erneutes Interesse. Da diese Säure durch weitere Zersetzung eines intermediären amidartigen Produktes  $C_{16}H_{12}N_2O_3$  erhalten worden war, so glaubte ich mich zunächst versichern zu müssen, ob nicht das eine oder andere der oben beschriebenen Amide sich in „Phenoxyssäure“ würde umwandeln lassen. Dass das  $\alpha$ -Amid bei Behandeln mit Alkalien nur Salze der gewöhnlichen Phenylglyoxalsäure liefert, wurde schon erwähnt. Nicht anders verhalten sich die beiden isomeren Amide. Erwärmt man sie mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des ammoniakalischen Geruches, so entzieht Aether der angesäuerten Lösung eine Säure, die sich in keiner Hinsicht von der aus dem  $\alpha$ -Amid, wie aus dem Cyanbenzoyl direct dargestellten Phenylglyoxalsäure unterscheidet; höher schmelzende Säuren — die „Phenoxyssäure“ soll bei  $111^\circ$  schmelzen — konnten auch nicht spurenweise nachgewiesen werden.

Ein Versuch, das Amid der Phenylglyoxalsäure aus dem Aethyläther durch Behandeln mit Ammoniak zu gewinnen, lieferte weniger glatte Resultate. Eine Mischung dieses Aethers mit concentrirtem wässerigen Ammoniak (von 0.9 spec. Gew.) erstarrt nach kurzer Zeit unter gelinder Erwärmung zu einer weissen Masse; Aether entzieht derselben einen Körper, der in seinen Eigenschaften wesentlich mit dem  $\alpha$ -Amid übereinstimmt; das in Aether Unlösliche, dessen Menge namentlich bei längerem Stehen der Mischung sehr beträchtlich ist, scheint ein Gemisch des bei  $64-65^\circ$  schmelzenden Amides mit noch anderen Produkten zu sein, deren Trennung mir bisher noch nicht gelungen ist.

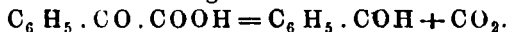
Trockene Salzsäure scheint nicht oder nur schwierig auf Benzoylcyanid einzuwirken; eine mit Salzsäure gesättigte Lösung desselben in wasserfreiem Aether erwies sich selbst nach mehrwöchentlichem Stehen als unverändert.

Im Anschluss an vorstehende Mittheilung will ich auch noch in Kürze das Verhalten der Phenylglyoxalsäure bei der trockenen Destillation erwähnen. Bei einem in kleinerem Massstabe angestellten, schon früher besprochenen Versuche hatte ich das Auftreten von Kohlensäure und starken Geruch nach Bittermandelöl beobachtet; da die Masse aber sogleich wieder krystallinisch erstarrte, glaubte ich diese Zersetzung nur als eine partielle und die Säure im Wesentlichen als unzersetzt destillirbar betrachten zu dürfen. Genauere Versuche haben gezeigt, dass dieses nicht der Fall ist; als etwa 30 Gr. der Säure einer raschen Destillation unterworfen wurden, ging — wesentlich bei  $200-250^\circ$  — unter lebhafter Gasentwicklung eine zum grössten Theil schon im Kühlrohr erstarrende, mit einem benzaldehydartig riechenden Oele imprägnirte, gelbliche Krystallmasse über; durch Ab-

pressen von anhaftendem Oele befreit, schmelzen die nunmehr rein weissen Krystalle bei 119 — 120°; sie sublimirten, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und ohne Aenderung des Schmelzpunktes in flachen Prismen, waren also reine Benzoëssäure. Demnach zersetzt sich die Säure bei der Destillation vollständig, grösstentheils nach der Gleichung:



zum geringeren Antheil in folgender Weise:



Ich gedenke neben dem weiteren Studium der Umsetzungsprodukte des Cyanbenzoyls auch die Untersuchung anderer Säurecyanide in Angriff zu nehmen; vielleicht dass es gelingt, durch Umwandlung des Cyanacetyls in die zugehörige Ketonensäure  $CH_3 . CO . COOH$  die in jüngster Zeit wieder lebhaft debattirte Frage nach der Constitution der Brenztraubensäure in endgültiger Weise zu entscheiden.

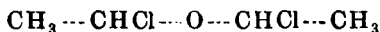
Bonn, August 1877.

#### 424. Fr. Kessel: Ueber gebromte Aethyläther.

(Eingegangen am 29. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Von den Halogensubstitutionsprodukten des Aethyläthers kennt man bekanntlich nur die des Chlors, während Brom- und Jodsubstitutionsprodukte bis jetzt noch nicht bekannt geworden sind. Die Chlorbromoxethose, die durch Regnault und Malagutti aus dem Perchloräther<sup>1)</sup> erhalten wurde, kann als Chlorbromäther  $C_4 Cl_6 Br_4 O$  angesehen werden. Löwig<sup>2)</sup> hat bei der Einwirkung von Brom auf Aethyläther bei gewöhnlicher Temperatur als hauptsächlichste Reaktionsprodukte: Bromal und einen Körper, den er schweren Bromäther nennt, erhalten. Löwig liess es dahingestellt, ob letzterer ein einheitlicher Körper oder Gemenge mehrerer gebromter Produkte sei. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieser schwere Bromäther zum grossen Theile aus dem später zu beschreibenden Octabromäther bestanden habe.

Vom Aethylidenoxychlorid



ausgehend, war es zunächst meine Absicht, allen Wasserstoff darin durch Brom zu ersetzen, so zu einem der Chlorbromoxethose ähnlichen Körper zu gelangen und dessen Verhalten in der Hitze zu studiren.

<sup>1)</sup> Annales de Chimie et de Phys. [2] 71. 392. [3] 16. 5.  
Annalen der Chemie 56, 268.

<sup>2)</sup> Poggend. Annalen 36, 551.