

Wie diese Base entsteht, lässt sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit angeben. Durch Einwirkung von Natronlauge oder Natriumalkoholat allein auf Thiacetanilid unter den oben eingehaltenen Bedingungen entsteht sie nicht, doch kann man sich die Möglichkeit ihrer Bildung leicht durch Formeln klar machen.

Dass Monochloressigäther unter den gewählten Bedingungen fast momentan sein Chlor abgibt, ist jedenfalls bemerkenswerth und ebenso, dass eine vollständige, wenn auch sehr viel langsamer verlaufende Umsetzung eintritt, wenn Thiacetamid mit Monochloressigäther bei gewöhnlicher Temperatur gemischt wird und die Masse sich selbst überlassen bleibt. Dabei entsteht salzsaures Anilin (beziehungsweise Aethenyldiphenylamidin) und stinkende Oele (vermuthlich Thio-derivate der Essigsäure). Auch bei diesen Reactionen dürfte zunächst eine Addition von Chloressigäther an Thiacetanilid stattfinden und Verbindungen entstehen, welche vergleichbar wären mit den Additionsprodukten von Sulfoharnstoff mit freier Monochloressigsäure¹⁾ und von Methylsulfid mit Bromessigsäure²⁾.

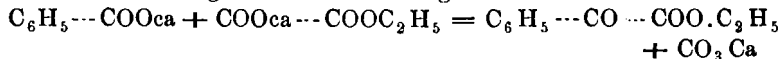
Versuche zur Bestätigung und Vervollständigung der in obiger Mittheilung enthaltenen Resultate bleiben vorbehalten.

416. L. Claisen und F. H. Morley: Ueber eine neue Bildungsweise der Phenylglyoxylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. August.)

Nachdem sich in den Säurecyaniden ein geeigneter Ausgangspunkt für die Synthese fetter und aromatischer Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot COOH$ geboten hatte, schien es von Interesse, auch auf anderen, durch die Theorie angedeuteten Wegen die Darstellung dieser, durch ihre bisher bekannten Repräsentanten, die Brenztraubensäure und das Isatin, so bemerkenswerthen Gruppe von Säuren zu versuchen. Aussicht auf Erfolg schien namentlich die directe Einführung des Oxalsäurerestes $CO \cdot COOH$ zu bieten, wie sie — allerdings vergeblich — bereits von R. E. Meyer³⁾ und Henry⁴⁾ angestrebt worden war. Ersterer hoffte durch Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und äthyl-oxalsaurem Kalk gemäss der Gleichung



zu dem Aethyläther der Phenylglyoxylsäure zu gelangen, fand sich

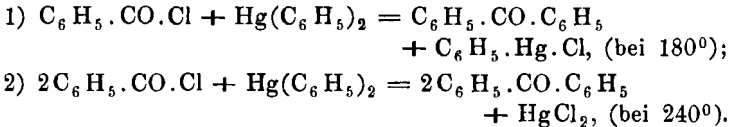
1) Claus, diese Berichte VIII, 42.

2) Crum Brown u. Letts, ebendasselbst VII, 696.

3) Diese Berichte V, 1073.

4) Ebendasselbst V, 949.

aber in seiner Erwartung nicht minder getäuscht wie Henry, welcher bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethyloxalylchlorid statt der erwarteten Propionylameisensäure Diäthoxalsäure erhielt. Nachdem es indess Michler¹⁾ gelungen war, aus dem genannten Säurechlorid und Dimethylanilin in der That die erwartete Ketonsäure, die dimethylirte Amidophenylglyoxylsäure, zu gewinnen, schienen uns eine Wiederholung der Henry'schen Versuche unter geeigneteren Bedingungen, namentlich unter Anwendung anderer Organometallverbindungen an Stelle des allzu energisch wirkenden Zinkäthyls, nicht ganz aussichtslos. Unsere Versuche erstreckten sich zunächst auf das Quecksilberdiphenyl, welches, wie Otto²⁾ gezeigt hat, erst beim Erhitzen auf Säurechloride einwirkt, je nach der Temperatur im Sinne folgender Gleichungen reagirend:



Im Sinne der ersten Gleichung setzt sich nun, wie wir gefunden haben, auch das Aethyloxalylchlorid mit Quecksilberdiphenyl ziemlich glatt in Phenylglyoxylsäureäthyläther und Quecksilbermonophenylchlorid um; ein vollständiger Austausch der Phenylgruppen, nach Analogie der zweiten Gleichung, lässt sich nicht erzielen, da bei allzu hoch gesteigerter Temperatur tiefergreifende Zersetzung unter Abspaltung von CO und CO₂ stattfindet.

Zur Darstellung des Aethyloxalylchlorids bedienten wir uns des von v. Richter³⁾ angegebenen, recht empfehlenswerthen Verfahrens: Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Oxaläther. Die Trennung des Phosphoroxychlorids von dem Säurechlorid gelingt namentlich leicht bei Anwendung eines Linnemann'schen Dephlegmators. Die Ausbeute ist eine befriedigende. Aus 1400 g Oxaläther erhielten wir etwa 230 g reinen, zwischen 130—134° siedenden Säurechlorids.

Kochendes Aethyloxalylchlorid löst das Quecksilberdiphenyl leicht auf, lässt es aber beim Erkalten wieder unverändert auskrystallisiren. Merkliche, aber gleichfalls nicht die gewünschte Einwirkung findet erst bei lange fortgesetztem Sieden am Rückflusskühler statt; nach 15 stündigem Kochen fand sich das Quecksilberdiphenyl zwar in Quecksilbermonophenylchlorid umgewandelt, Phenylglyoxyläther aber liess sich in dem ätherischen Auszuge nur in minimalen Mengen nachweisen. Befriedigende Resultate endlich ergab die Einwirkung des Säurechlorids auf die Quecksilberverbindung bei erhöhter Temperatur

¹⁾ Diese Berichte X, 404.

²⁾ Journ. für pract. Chemie I (n. R.), 144.

³⁾ Diese Berichte X, 2228.

in zugeschmolzenen Röhren. 35 g Quecksilberdiphenyl (1 Mol.) wurden mit 27 g Aethyloxalylchlorid (2 Mol.) in Röhren eingeschlossen und mehrere Stunden auf 150—160° erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter ziemlichem Druck; das Gas (etwa 250 ccm) erwies sich als ein Gemenge von CO und CO₂. Der schwach gebräunte, krystallinische Röhreninhalt wurde mit Wasser gewaschen, darauf mit Aether extrahirt, und dieser ätherische Auszug mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein Oel von angenehmem Geruche, welches sich durch seinen Siedepunkt (253—257° bei gewöhnlichem Luftdruck, 151—154° unter einem Drucke von 30—40 mm) als der gesuchte Aether zu erkennen gab. Zur genaueren Identificirung verwandelten wir ihn in das Kaliumsalz, welches sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in breitprismatischen, benzoësäureähnlichen Formen abschied. Das aus dem Kaliumsalz dargestellte Silbersalz krystallisirte aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in flachen Prismen und hexagonalen Täfelchen und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C ₈	37.35	37.48
H ₅	1.94	2.43
O ₃	18.69	—
Ag	42.02	42.04
	<hr/> 100.00.	

Die aus dem Silbersalz abgeschiedene Säure erwies sich in allen Punkten als identisch mit der Phenylglyoxylsäure.

Der in Aether unlösliche Röhreninhalt bestand aus fast reinem, in heissem Benzol leicht löslichen, bei 248° schmelzenden Quecksilbermonophenylchlorid. Die Menge desselben betrug 29 g statt der berechneten 31 g, während von reinem, constant siedenden Phenylglyoxylsäureäther 7.6 g, also gegen 43 pCt. der theoretischen Ausbeute, gewonnen wurden. Die Methode ist also eine recht ausgiebige und soll demnächst zur Darstellung der Naphtylglyoxylsäure aus Quecksilberdinaphtyl und Aethyloxalylchlorid ihre Verwendung finden.

417. Emil Fischer und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Triphenylmethans.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 10. Aug. 1881.)

Bei weiterer Verfolgung unserer Studien über die Rosanilin-gruppe waren besonders die Zersetzungsprodukte der Diazoverbindung des Hydrocyanrosanilins mit Alkohol von hervorragendem Interesse.

Nach dem jetzigen Stande der Rosanilinfrage muss das Cyan mit dem Methankohlenstoff des Triphenylmethans in Verbindung stehen.