säure dieselben Zersetzungsprodukte erhalten werden. Weidel hat zwar die bezüglichen Produkte nicht optisch geprüft, allein nach dem Vorliegenden ist kein Grund vorhanden, sie für verschieden anzusprechen, je nachdem sie aus den nach rechts drehenden Basen oder den entsprechenden nach links drehenden Basen dargestellt sind. Voraussichtlich wird man diese Substanzen bei der bezüglichen Oxydation von Cinchonicin, beziehungsweise des Cinchotenicins erhalten, und es dürfte namentlich die Untersuchung der letztern Substanz in der angedeuteten Richtung rasch zum Ziele führen. Indess verzichte ich auf diese Untersuchung, weil dieselbe nicht in das Gebiet meiner Untersuchung der Chinaalkaloide fällt.

518. P. Griess: Ueber die Einwirkung von Cyan auf Amidobenzoësäure und Anthranilsäure in wässeriger Lösung.

(Eingegangen am 4. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen 1) habe ich die Produkte der Einwirkung von Cyan auf alkoholische Lösungen von Amidobenzoesaure und Anthranilsaure erwähnt.

Schon vor längerer Zeit habe ich nun auch die wässerigen Lösungen besagter Säuren der Einwirkung von Cyan ausgesetzt und gefunden, dass hierbei Produkte entstehen, welche im Allgemeinen von den aus alkoholischer Lösung hervorgehenden charakteristisch verschieden sind.

In dem Nachfolgenden beschränke ich mich darauf, die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen kurz zu beschreiben, während ich mir eine ausführlichere Besprechung derselben an anderer Stelle vorbehalte.

Cyan und Metamidobenzoësäure in wässeriger Lösung.

Wie bekannt, entstehen bei der Einwirkung von Cyan auf Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung drei verschiedene Verbindungen, in wässeriger Lösung dagegen nur zwei, nämlich das auch bei Anwendung von Alkohol sich bildende Amidobenzoësäurepercyanid und eine neue Verbindung, die ich als Cyancarbimidamidobenzoësäure bezeichnen möchte.

Beide scheiden sich neben einander aus und zwar das Amidobenzoësäurepercyanid in Form eines hochgelben Niederschlages und die neue Verbindung in Form weisser Krusten, die an den Gefässwandungen haften. Die Reindarstellung der letzteren Verbindung wird auf die Weise bewerkstelligt, dass man die Mischung beider Körperzunächst auf einem Filter von der Mutterlauge trennt, mit kaltem

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1867, 533. Diese Berichte II, 415.

Wasser auswäscht und hierauf die Cyancarbimidamidobenzoësäure aus dem Gemenge mit kalter, verdünnter Salzsäure auszieht. Der Auszug wird in der Kälte mit Thierkohle entfärbt, unter Abkühlung mit Ammoniak übersättigt, und aus der ammoniakalischen Lösung die Cyancarbimidamidobenzoësäure mittelst Essigsäure abgeschieden.

Die empirische Formel derselben ist

und ihre Bildung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

Ein genaues Studium der Verbindung hat ergeben, dass dieselbe 1 Mol. Krystallwasser enthält, und dass ihre Constitution durch die vereinfachte Formel

$$3 \left\langle \begin{array}{c} \mathbf{N}\mathbf{H} \cdot \mathbf{C}_{6} \mathbf{H}_{4} - \mathbf{COOH} \\ \vdots \\ \mathbf{C}\mathbf{N}\mathbf{H} \\ \vdots \\ \mathbf{C}\mathbf{N} \end{array} \right\rangle + \mathbf{H}_{2}\mathbf{O}$$

ausgedrückt wird. Abgesehen von ihrem Krystallwassergehalt würde dieselbe demnach isomer sein mit dem gleichzeitig entstehenden, bereits bekannten Amidobenzoësäurepercyanid, dessen Constitution der Formel

entspricht.

Was die Eigenschaften der neuen Verbindung anbelangt, so bildet dieselbe weisse, elliptische Blättchen, die nur sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind und durch kochendes Wasser Zersetzung erleiden; von kochendem Alkohol werden sie dagegen ohne Veränderung und ziemlich leicht aufgenommen. Die Cyancarbimidamidobenzoësäure reagirt gegen Lakmus sauer und bildet mit Basen und Säuren Salze; in höheren Temperaturen und beim Kochen mit Säuren erweist sie sich sehr unbeständig, und aus ihren Zersetzungen gehen eine Reihe neuer interessanter Verbindungen hervor.

Cyan und Anthranilsäure in wässeriger Lösung.

Wie in alkoholischer Lösung, so entsteht auch bei Einwirkung des Cyangases auf eine wässerige Lösung von Anthranilsäure vorzugsweise eine Verbindung.

Die Darstellung derselben erfolgt durch wiederholtes Einleiten von Cyangas in eine kalte, möglichst concentrirte Lösung von Anthranilsäure und Umkrystallisiren des nach einiger Zeit erfolgenden Niederschlages aus Alkohol. Die neue Verbindung hat die empirische Formel C₉ H₅ N₃ O und entsteht nach der Gleichung:

$$\frac{C_7H_7NO_2 + 2CN}{\text{Anthranils Bure}} + 2CN = \frac{C_9H_5N_3O + H_2O}{\text{Bicyanamidobenzoyl}}$$

Soviel aus meinen Versuchen ersichtlich ist, entspricht ihre Constitution der Formel

$$\begin{array}{c} NHC_6H_4CO\\ \stackrel{!}{C}N - - - \stackrel{!}{-} \\ \stackrel{!}{C}N \end{array},$$

wesshalb ich sie mit dem Namen Bicyanamidobenzoyl bezeichnen möchte.

Dasselbe krystallisirt in kleinen, etwas gelblich gefärbten Prismen, die ziemlich leicht löslich sind in heissem, schwer dagegen in kaltem Alkohol, Aether und selbst auch in heissem Wasser.

Es schmilzt in der Hitze unter theilweiser Zersetzung zu einem gelbgrünen Ocle, das in der Kälte wieder krystallinisch erstarrt. Trotzdem die Verbindung keine Carboxylgruppe enthält, zeigt sie den Charakter einer ziemlich starken einbasischen Säure, sie färbt Lackmuspapier roth und giebt mit Basen Salze. Gegen Mineralsäuren ist sie sehr beständig, dagegen wird sie in der Hitze leicht durch Ammoniak und Barytwasser unter Bildung interessanter Produkte zersetzt.

Eine vergleichende Zusammenstellung der durch Einwirkung von Cyangas auf Meta- und Orthoamidobenzoësäure entstehenden Verbindungen giebt nunmehr folgendes Bild:

I. Cyan und Metamidobenzoësäure

a. in Alkohol:

$$\begin{array}{c} \text{CN} --- \text{NH} \cdot \text{C}_6 \, \text{H}_4 \cdot \text{COOH} --- \text{CN} \\ \text{Amidobenzoësäurepercyanid} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6 \, \text{H}_4 \cdot \text{COOH} --- \text{CNH} --- \text{NH} \cdot \text{C}_6 \, \text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\ \text{Carbimidamidobenzoësäure} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6 \, \text{H}_4 \cdot \text{COOH} --- \text{CNH} --- \text{OC}_2 \, \text{H}_5 \\ \text{Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure} \end{array}$$

b. in Wasser:

II. Cyan und Anthranilsäure (Orthoamidobenzoësäure)

a. in Alkohol:

b. in Wasser:

Schliesslich möchte ich noch auf die einfachen Beziehungen aufmerksam machen, welche zwischen den rationellen Formeln der Metaverbindungen:

> Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure, Cyancarbimidamidobenzoësäure

und der Orthoverbindungen:

Oxäthylcyanamidobenzoyl, Bicyanamidobenzoyl

beziehungsweise bestehen.

Es sind nämlich die Orthoamidobenzoësäurederivate von denen der Metamidobenzoësäure nur durch den Mindergehalt von 1 Mol. Wasser unterschieden, ein Umstand, welcher darin seine Erklärung findet, dass die Anthranilsäure bei vorstehender Reaction, wie dies so oft in der Orthoreihe der Fall zu sein pflegt, eine sog. Condensation erfahren hat.

519. W. Thörner u. Th. Zincke: Ueber Pinakone und Pinakoline. IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.] (Eingegangen am 11. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Acetophenonpinakoline.

Bei unseren bisherigen Versuchen 1) über Pinakolinbildungen aus Ketonen haben wir uns nur mit zwei aromatischen Ketonen, dem Benzophenon und Tolylpbenylketon beschäftigt; es erübrigt jetzt noch, auch andre Ketone, namentlich solche aus der Fettreihe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, um über die allgemeine Gültigkeit der beobachteten Reaction entscheiden zu können.

Wir haben zunächst das Acetophenon, welches gewissermassen zwischen den Ketonen der Fettreihe und der aromatischen Reihe in der Mitte steht, in Angriff genommen. Als unsymmetrisches Keton kann das Acetophenon C₆H₅...-CO---CH₃ natürlich drei verschiedene Pinakoline liefern: ein α-Pinakolin, aus dem Pinakon durch einfachen Wasseraustritt entstehend, und 2 β-Pinakoline, durch Wasseraustritt

¹⁾ Diese Berichte X, 1473; XI, 65 u. 1396.