

168. L. Claisen: Beiträge zur Kenntniss des Benzoylcyanids und der Phenylglyoxylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. April.)

Nachfolgende Mittheilungen bilden eine Ergänzung der früher ¹⁾ bezüglich des Benzoylcyanids und seiner Derivate gemachten Angaben; eine zum Theil eingehendere Beschreibung der hier und in früheren Mittheilungen besprochenen Körper soll demnächst an anderen Orte gegeben werden.

I. Benzoylcyanid.

Bezüglich der Krystallform dieses, bei langsamem Erkalten in prachtvollen, wasserklaren, oft zollgrossen Krystallen anschliessenden Körpers theilt mir Hr. Bodewig mit, dass derselbe dem monosymmetrischen Systeme angehört.

Axenverhältniss $a : b : c = 2.65654 : 1 : 2.84033$; $\beta = 60^\circ 51'$.

Formen: $q = +P\infty = \bar{1}01$; $c = OP = 001$; $a = \infty P\infty = 100$;
 $p = \infty P = 110$.

Normalenwinkel:

$$a : p = 100 : 110 = 66^\circ 41'$$

$$a : c = 100 : 001 = 60^\circ 51'$$

$$q : c = \bar{1}01 : 001 = 62^\circ 50'$$

Krystalle langprismatisch, tafelförmig nach a ; stets Zwillinge nach dieser Fläche. Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrieebene. —

Phosphorpentachlorid wirkt, wie ich in Gemeinschaft mit Antweiler gefunden, bei gelindem Erwärmen lebhaft auf das Cyanid ein. Durch Eingiessen des flüssigen, gelblich gefärbten Reactionsproduktes in Eiswasser resultirt ein die Augen heftig angreifendes, schweres Oel, welches von beigemengtem Cyanid leicht, wenn auch nicht ohne Verlust, durch Waschen mit mässig concentrirter Kalilauge befreit und durch Rectificiren gereinigt werden kann. Die neue Verbindung bildet ein wasserhelles, eigenthümlich riechendes, ganz constant und ohne Zersetzung bei $223 - 224^\circ$ siedendes Liquidum, welches, wie die Analysen zeigten, nach der Formel $C_8 H_5 Cl_2 N$ zusammengesetzt und daher wohl zweifellos als Phenylidchloracetonitril, $C_6 H_5 \cdot CCl_2 \cdot CN$, anzusprechen ist. Im Einklange mit dieser Formel steht sein Verhalten gegen Kalilauge, von welcher es beim Erwärmen unter Bildung von Kaliumcyanid, -chlorid und -benzoat allmählig gelöst wird. Ein eingehenderes Studium dieses Körpers und seiner Derivate behalten wir uns vor.

¹⁾ Diese Berichte X, 429, 844, 1668.

Benzoylcyanid löst sich in englischer Schwefelsäure zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, die sich bei mehrtägigem Stehen unter Abscheidung von Benzoësäure zersetzt. Bei gelindem Erwärmen dieser Lösung erfolgt energische Zersetzung, begleitet von lebhafter Entwicklung eines Gases, das zu etwa drei Vierteln seines Volumens aus Kohlenoxyd, zu einem Viertel aus Kohlensäure besteht; das röthlichbraun gefärbte Reactionsprodukt erstarrt beim Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse von Benzoësäure.

II. Phenylglyoxylsäure.

Die Phenylglyoxylsäure bildet durchweg gut charakterisirte Salze, unter denen sich namentlich die der Erdalkalien, sowie das Kalium- und Silbersalz durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Alle bisher untersuchten Salze sind in Wasser löslich, schwer löslich nur das Silber-, Barium-, Blei- und Quecksilberoxydsalz. Mineralsäuren scheiden aus den nicht allzu verdünnten Salzlösungen die Säure zum Theil ölförmig ab.

Das Kaliumsalz erhält man bei langsamem Verdunsten der mit Kaliumcarbonat neutralisirten, wässerigen Lösung der Säure in grossen, durchsichtigen, dünnen, quadratischen Tafeln von der Zusammensetzung $C_8H_5O_3 \cdot K + H_2O$, die ihr Krystallwasser schon im Exsiccator verlieren. In kaltem Alkohol löst sich das Salz nur wenig, so dass eine alkoholische Lösung der Säure, mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis vermischt, sogleich zu einem Krystallbrei perlmutterglänzender Blättchen geseht; heisser Alkohol löst es dagegen in reichlicher Menge und scheidet es beim Erkalten in charakteristischen, feinen, flachen, häufig concentrisch gruppirten, benzoësäureähnlichen Prismen ab, die nach längerem Verweilen über Schwefelsäure wasser- und alkoholfrei sind. Die Analyse ergab für das lufttrockene Salz aus wässriger Lösung:

	Gefunden		Berechnet
K	18.91	—	18.93
H ₂ O	8.75	8.71	8.73;

für das aus Alkohol umkrystallisirte, exsiccatorrockene Salz:

	Gefunden	Berechnet
K	20.54	20.74.

Das Natriumsalz krystallisirt aus wässriger Lösung in kleinen Prismen, die sich in Alkohol, selbst in kaltem, ziemlich leicht lösen; das aus Alkohol umkrystallisirte, über Schwefelsäure getrocknete Salz erwies sich als wasserfrei:

	Gefunden	Berechnet
Na	13.27	13.37.

Ammoniumsalz, $C_8H_5O_3 \cdot NH_4$. Breite, am Lichte sich gelb färbende, auch in Alkohol leicht lösliche Blätter.

Das Calciumsalz krystallisirt aus der ziemlich eingeengten, wässerigen Lösung beim Erkalten in weissen, concentrisch gebäuften, flachen Prismen, welche, einmal ausgeschieden, sich nicht eben leicht wieder in Wasser lösen. Das lufttrockene Salz, $(C_8H_5O_3)_2Ca + H_2O$, erleidet im Exsiccator keine Gewichtsabnahme, wird langsam bei 100^0 , rasch bei $150 - 160^0$ wasserfrei:

	Gefunden	Berechnet
Ca	11.35	11.24
H ₂ O	5.22	5.06.

Strontiumsalz, $(C_8H_5O_3)_2Sr + H_2O$. Halbkugelig vereinigte, flache Prismen oder Blättchen, in Wasser mässig löslich; verliert sein Krystallwasser schon bei längerem Verweilen über Schwefelsäure.

	Gefunden	Berechnet
Sr	21.83	21.68
H ₂ O	4.45	4.46.

Das Bariumsalz, $(C_8H_5O_3)_2Ba$, scheidet sich aus der in der Siedehitze mit Bariumcarbonat neutralisirten und dann heiss filtrirten, wässerigen Säurelösung beim Erkalten in schönen, flachen, meist concentrisch gruppirten Prismen ab. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, ziemlich reichlich in siedendem löslich, ganz unlöslich in Alkohol; bei $150 - 160^0$ erleidet es noch keine Zersetzung. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Ba	31.41	31.49.

Das Silbersalz fällt als dichter, anscheinend krystallinischer Niederschlag aus den mit Silbernitrat versetzten Lösungen der Alkalisalze. Von heissem Wasser wird es unter geringerer Zersetzung reichlich gelöst und beim Erkalten in flachen Prismen oder sechsseitigen Täfelchen, die indess ihrem optischen Verhalten gemäss nicht dem hexagonalen Systeme angehören, wieder abgeschieden.

	Gefunden	Berechnet
Ag	42.04	41.99
		42.02.

Kupfersalz, $(C_8H_5O_3)_2Cu$. Kleine, grüne Krystalle von vorwiegend tafelförmigem Habitus, in Wasser leicht löslich. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei, zersetzt sich unter Gewichtsabnahme langsam bei $140 - 150^0$ und schmilzt bei $160 - 170^0$ zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit.

	Gefunden	Berechnet
Cu	17.71	17.54.

Das Zinksalz bildet kleine, zu Warzen gruppirte, schwach gelb gefärbte, in Wasser leicht lösliche Prismen von der Zusammensetzung $(C_8H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$, die ihr Krystallwasser bei 100^0 verlieren.

	Gefunden	Berechnet
Zn	16.21	16.33
H ₂ O	8.51	9.02.

Das Bleisalz scheidet sich als neutrales, wasserfreies Salz, $(C_8 H_5 O_3)_2 Pb$, aus einer in der Wärme mit Bleicarbonat digerirten und dann siedend heiss filtrirten, wässerigen Säurelösung beim Erkalten in weissen, seideglänzende Warzen ab. Identisch damit ist der weisse, im starken Ueberschusse des Fällungsmittels minder lösliche Niederschlag, welchen neutrales Bleiacetat in einer Lösung von phenylglyoxylsaurem Kali bewirkt.

	Gefunden		Berechnet
Pb	40.53	41.35	40.99.

Die übrigen Salze sind grösstentheils in Wasser leicht löslich; in einer Lösung von phenylglyoxylsaurem Alkali bewirkt Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Cadmium- und Aluminiumsulfat, Magnesium- und Quecksilberchlorid keine Fällung, Ferrosulfat eine röthlichviolette Färbung, Ferrichlorid einen hellbraungelben, in der Siedehitze sich wieder lösenden Niederschlag. Mercuronitrat fällt weisses Oxydulsalz, welches sich aus siedendem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt und sich beim Erkalten in hübschen, flachen, farblosen Prismen wieder abscheidet.

Die Aether der Phenylglyoxylsäure lassen sich leicht in bekannter Weise durch Sättigen einer alkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas bereiten. Einfacher indessen, mit Umgehung der Darstellung der freien Säure gewinnt man sie direct aus dem Benzoylcyanid nach folgendem Verfahren. Man löst letzteres in der andert-halb- bis zweifachen Gewichtsmenge des betreffenden Alkohols, senkt, um die Bildung von Benzoëäther und Blausäure möglichst zu verhindern, die Lösung sogleich in ein Kältegemisch ein und sättigt mit Salzsäuregas. Nach mehrtägigem Stehen, zweckmässig in Eiswasser, wird der Aether durch Wasserzusatz gefällt, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die so dargestellten Aether, Methyl-, Aethyl-, Normalpropyl-, Isobutyl- und Gährungsamyläther¹⁾, bilden sämmtlich farblose oder schwach gelbgrün gefärbte, angenehm riechende Flüssigkeiten, schwerer als Wasser und unlöslich darin; Methyl- und Aethyläther lassen sich bei gewöhnlichem, die höheren nur unter vermindertem Drucke ohne Zersetzung destilliren.

Der Methyläther, $C_6 H_5 . CO . COO . CH_3$, siedet bei 246—248.

Der Aethyläther, $C_6 H_5 . CO . COO . C_2 H_5$, (spec. Gewicht 1.1210 bei 17.5⁰) bei 256—257⁰.

Der Normalpropyläther, $C_6 H_5 . CO . COO . C_3 H_7$, unter einem Drucke von 60mm bei 174⁰.

Der Isobutyläther, $C_6 H_5 . CO . COO . C_4 H_9$, unter einem solchen von 38mm bei 170—174⁰.

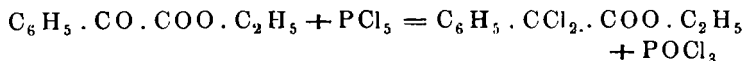
¹⁾ Die drei letztgenannten wurden von C. M. Thompson im hiesigen Institut dargestellt und analysirt.

Der Amyläther, $C_6H_5 \cdot CO \cdot COO \cdot C_5H_{11}$, unter 40 mm Druck bei 179—182°.

Alle diese Aether vereinigen sich mit Natriumbisulfit zu festen, wohlcharakterisirten Doppelverbindungen. Methyl-, Aethyl- und Isobutyläther erstarren, wenn man sie unter mehrfachem Umschütteln mit der concentr. Lösung des sauren, schwefligsauren Salzes in Berührung lässt, nach kurzer Zeit zu einer weissen, krystallinischen Masse; die beiden übrigen lösen sich unter Erwärmung in der concentrirten Salzlösung auf und scheiden erst nach längerem Stehen die Doppelverbindung in schönen Krystallen ab. In kaltem Wasser lösen sich diese Verbindungen zu schwach getrübbten Flüssigkeiten auf; beim Kochen findet theilweise Zersetzung unter Abscheidung des betreffenden Aethers statt. Dieses Verhalten lässt sich namentlich beim Methyl- und Aethyläther zur Reindarstellung derselben verwerthen; Waschen der ausgeschiedenen Doppelverbindung mit etwas Wasser und Alkohol und Zersetzung der abgepressten und getrockneten Krystallmasse mit mässig concentrirter Salzsäure liefert selbst bei Anwendung unreinen Materials sogleich ein völlig reines, in seiner ganzen Menge constant siedendes Produkt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylglyoxyssäureäthyläther.

Bekanntlich lässt sich Brenztraubensäure bei successiver Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Alkohol, theilweise wenigstens, in α -Dichlorpropionsäureäther verwandeln ¹⁾. Ganz analog, nur weitaus glatter, ist die Umsetzung zwischen Phenylglyoxyssäureäther und Phosphorpentachlorid, welche gemäss der Gleichung:



zu dem Aethyläther der Phenyl-dichloressigsäure führt.

Erwärmt man ein Gemisch des Aethyläthers mit Phosphorpentachlorid zu gleichen Molekülen, so findet bald eine lebafte, von Siederscheinung begleitete Reaction statt, bei welcher aller Chlorphosphor in Lösung geht. Destillation des Reactionsproduktes liefert zunächst Phosphoroxychlorid in der obiger Gleichung nahezu entsprechenden Menge; dann steigt das Thermometer rasch bis etwa 258°, von wo ab der ganze Kolbeninhalt bis gegen 266° abdestillirt. Durch mehrmaliges Rectificiren dieser Hauptfraction erhält man den Phenyl-dichloressigäther als constant bei 263—266° übergehende, angenehm richende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von schwach gelbgrüner Farbe.

¹⁾ Klimenko, diese Berichte III, 465; Otto und Beckurts, ebendasselbst XI, 386.

Durch Zufügen der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis verseift sich der in Alkohol gelöste Aether unter gelinder Erwärmung fast momentan; die Flüssigkeit reagirt sogleich neutral, bleibt aber, bei der grossen Löslichkeit des Kalisalzes in Alkohol, vollkommen klar. Der verdunstene Alkohol hinterlässt das Kalisalz in prismatischen, oft büschelförmig vereinigten Krystallen, welche in Alkohol so löslich sind, dass selbst durch Zusatz von Aether nur ein Theil des Salzes in Gestalt öligler Tropfen ausgefällt wird; vollständiger wird das Salz durch Petroläther, theils krystallinisch, theils als langsam erstarrendes Oel abgeschieden.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Salz in wässriger Lösung mit Salzsäure zersetzt und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieb jene in Form eines dicken, farblosen Oels, welches nach langem Stehen im Exsiccator zu kleinen, tafelförmigen Krystallen erstarrte. Die Analyse der Säure ergab folgende, mit der Formel $C_8H_6Cl_2O_2$ übereinstimmende Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	46.83	46.89
H_6	6	2.93	3.24
Cl_2	71	34.63	34.15
O_2	32	15.61	—
	205	100.00.	

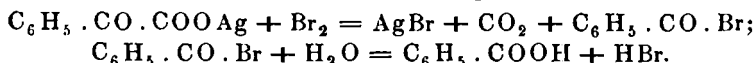
Die Phenyldichloressigsäure, $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot COOH$, bildet eine aus kleinen Täfelchen und Würfeln bestehende, in Wasser, Aether und Alkohol ausserordentlich lösliche, krystallinische Masse; an der Luft zeigt sie grosse Neigung zum Zerfliessen, so dass ein correcter Schmelzpunkt kaum zu erzielen ist; beim Erwärmen im Capillarrohr beginnt sie bei etwa 50° zu erweichen und ist bei 55° völlig geschmolzen¹⁾.

Bezüglich des Verhaltens der Phenyglyoxyssäure beschränke ich mich auf nachfolgende, kurze Bemerkungen. In wässriger Lösung erleidet sie selbst bei stundenlang fortgesetztem Kochen keine merkliche Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure spaltet sie bei gelindem Erwärmen glatt in Benzoësäure und Kohlenoxyd, dem nur Spuren von Kohlensäure beigemischt sind; dieselbe Zersetzung, nur weniger vollständig, erleidet sie beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° . Oxydirenden Agentien gegenüber erweist sie sich relativ be-

¹⁾ Eine Phenyldichloressigsäure mit wesentlich gleichen Eigenschaften ist bereits von Radziszewski (Diese Ber. II, 207) durch Chloriren der Phenylmonochloressigsäure (aus Mandelsäure) dargestellt worden; einen geringen Unterschied im Schmelzpunkte — Radziszewski fand denselben zu 68° — glaube ich vernachlässigen zu können, da die Eigenschaften der Säure, wie bemerkt, überhaupt keine genaue Schmelzpunktbestimmung gestatten.

ständig; verdünnte, siedende Salpetersäure führt sie allmählig in Benzoëssäure über; eine Lösung ihres Kaliumsalzes, mit Kaliumpermanganat versetzt, entfärbt sich nur langsam bei fortgesetztem Kochen oder längerem Stehen unter Abscheidung von Mangansuperoxyhydrat.

Bromdämpfe wirken schon in der Kälte lebhaft auf das trockene Silbersalz der Säure unter Bildung von Bromsilber ein; durch Extrahiren mit wässrigem Aether erhält man Benzoëssäure, welche vielleicht folgenden Reactionen ihre Entstehung verdankt:



Trockene Destillation des Silbersalzes liefert, wie auch schon Zincke¹⁾ beobachtet hat, ein krystallinisch erstarrendes Destillat, in welchem genannter Forscher Benzil vermuthet. Beim Digeriren mit Natriumcarbonat in der Kälte löst sich dasselbe grösstentheils auf unter Hinterlassung eines dicken Oeles; Salzsäure fällt aus dieser alkalischen Lösung eine Säure, die sich durch ihren Schmelzpunkt (120°) und ihr charakteristisches Sublimat als Benzoëssäure erweist. Das in Natriumcarbonat unlösliche Oel, dessen Auftreten jedenfalls mit der sonst kaum zu erklärenden Bildung der Benzoëssäure²⁾ in Zusammenhang steht, zeigt mit alkoholischem Kali keine Benzilreaction; zu einer eingehenderen Untersuchung reicht die aus etwa 20 g Silbersalz erhaltene, geringe Quantität nicht aus.

169. L. Claisen: Ueber die Amide der Phenylglyoxylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. April.)

Als Amide der Phenylglyoxylsäure wurden in einer früheren Mittheilung³⁾ drei aus Benzoylcyanid entstehende, als α -, β - und γ -Verbindung unterschiedene und damals für isomer erklärte Körper beschrieben, deren ersterer durch Auflösen des Cyanids in kalter concentrirter Salzsäure und nachherigem Zusatz von Wasser, letztere durch Ausfällen der alkalischen Lösung des α -Amids mit Kohlensäure resp. überschüssiger Salzsäure leicht und in beliebiger Menge gewonnen werden konnten. In nachfolgendem theile ich mit, was sich bei fortgesetzter und nunmehr abgeschlossener Untersuchung theils

¹⁾ Diese Berichte X, 1489.

²⁾ Die Benzoëssäure bildet sich nicht etwa erst bei der Behandlung des Destillats mit Natriumcarbonat, sondern ist, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, schon als solche in dem Destillate enthalten. Zu den erwähnten Versuchen diente ein vollkommen reines, sorgfältig getrocknetes und zuvor analysirtes Silbersalz, dessen Silbergehalt zu 41.97 statt 42.02 pCt. gefunden wurde.

³⁾ Diese Berichte X, 1663.