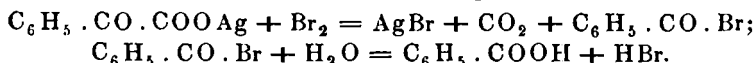


ständig; verdünnte, siedende Salpetersäure führt sie allmählig in Benzoëssäure über; eine Lösung ihres Kaliumsalzes, mit Kaliumpermanganat versetzt, entfärbt sich nur langsam bei fortgesetztem Kochen oder längerem Stehen unter Abscheidung von Mangansuperoxyhydrat.

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.

als Ergänzung, theils als Modification früherer Angaben bezüglich dieser Amide ergeben hat.

Auf das α -Amid zurückgreifend, bemerke ich, dass die Auflösung des Benzoylcyanids in der Salzsäure um so rascher von Statten geht, je concentrirter letztere genommen wird, bei Anwendung stark rauchender, bei 0° gesättigter Säure lösen sich 10 g des Cyanids schon in 2—3 Stunden zu einer klaren Flüssigkeit auf. Zur Reinigung des durch Wasserzusatz gefällten Amids genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser; die erkaltende Lösung trübt sich zunächst milchig und scheidet dann das Amid in hübschen, der Benzoësäure ähnlichen Blättern und flachen Prismen aus. Die ganz reine, exsiccator-trockene Verbindung schmilzt, in Uebereinstimmung mit früheren Angaben, bei 90 — 91° ; lufttrockene Substanz, namentlich die aus Wasser umkrystallisirte, zeigt ein vorheriges Zusammensinken und etwas niedrigeren Schmelzpunkt. Bei raschem Erhitzen in einer kleinen Retorte destillirt das Amid wesentlich unzersetzt über; das krystallinisch erstarrende, benzaldehyd- oder benzonitrilartig riechende Destillat liefert bei einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wieder reines α -Amid. Eine Reihe von Analysen bestätigte aufs Neue die früher gefundene Zusammensetzung $C_8H_7O_2N$ dieses Körpers, der jedenfalls als das normale Amid der Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$, zu betrachten ist.

Durch Auflösen in kaltem, stark verdünnten Alkali¹⁾ und Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung lässt sich das α -Amid leicht und glatt in die früher als β -Amid bezeichnete Verbindung umwandeln. Es fällt ein weisser, fein krystallinischer, in Aether und kaltem Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag, der unter dem Mikroskop als homogene Masse klarer, glänzender, quadratischer Prismen (mit rechtwinklig aufgesetzter Endfläche) erscheint. Der bei 64 — 65° liegende Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz erhöht sich nach einigem Stehen über Schwefelsäure auf 79 — 80° ; den gleichen Schmelzpunkt zeigt die aus gelinde erwärmtem Wasser umkrystallisirte Substanz, welche sich aus dieser Lösung beim Erkalten in kleinen, glänzenden, klaren Prismen und Täfelchen abscheidet.

Auf Grund nachfolgender, mit der Formel $C_8H_7O_2N$ nahezu übereinstimmender Analysen glanbte ich damals den Körper als Isomeres des α -Amids betrachten zu dürfen:

	Berechnet		Gefunden		
C_8	96	64.43	64.23	64.17	64.23
H_7	7	4.70	5.20	5.02	4.66
N	14	9.39	8.95	8.92	9.00
O_2	32	21.48	—	—	—
	149	100.00.			

¹⁾ In der früheren Mittheilung S. 1665, Zeile 7 und 22 ist statt „alkoholische Lösung“ zu lesen „alkalische Lösung“.

Bei näherer Untersuchung der zu diesen Analysen verwandten, vorher längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz zeigte sich indessen bald, dass hier kein β -Amid mehr vorlag, sondern fast vollständige Umwandlung in α -Amid erfolgt war. Dieses und die unveränderte Beschaffenheit der in verschlossenen Gläsern aufbewahrten Präparate deutete darauf hin, dass die ursprüngliche Verbindung ein Hydrat des α -Amids, Rückumwandlung in jenes also durch Abgabe von Wasser bedingt sei. Eine Reihe von Analysen, ausgeführt mit lufttrockener Substanz, bestätigte diese Vermuthung in willkommener Weise:

	Berechnet		Gefunden		
C ₈	96	57.48	57.20	57.48	57.49
H ₉	7	3.39	5.50	5.50	5.26
N	14	8.39	8.45	—	—
O ₃	48	28.74	—	—	—
	167	100.00.			

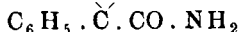
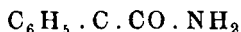
Sonach erscheint das β -Amid als ein Hydrat des α -Amids, C₈H₉O₂.NH₂ + H₂O, mit sehr lose gebundenem Wasser, welches schon bei kurzem Erhitzen auf 50—60° leicht und vollständig abgegeben wird. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Körpers in wässriger Lösung; aus mässig erwärmtem Wasser krystallisirt er, wie schon bemerkt, beim Erkalten unverändert wieder aus; lässt man die Lösung aber vorher einige Minuten lebhaft sieden, so besteht diese Krystallisation aus reinem α -Amid. Wasserentziehend wirkt auch schon kalter Alkohol, welcher das β -Amid in reichlicher Menge löst, beim Verdunsten aber fast ausschliesslich α -Amid in hübschen Krystallen abscheidet¹⁾.

Die als γ -Amid bezeichnete Verbindung kann, nach früheren Mittheilungen, leicht und in quantitativer Menge gewonnen werden, wenn man die alkoholische Lösung des α -Amids oder seines Hydrats in überschüssige, verdünnte Salzsäure eintropfen lässt. Dass nur durch den Ueberschuss der Salzsäure diese Umwandlung bewirkt wird, ergibt sich daraus, dass bei umgekehrtem Verfahren, bei vorsichtigem, allmählichem Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Amido-

¹⁾ Vielleicht dürfte die oben erwähnte Eigenthümlichkeit der Phenylglyoxylsäure sich aus ihren Salzen auf Zusatz einer Mineralsäure in Form eines schwerlöslichen Oeles abzuschneiden, gleichfalls auf Bildung eines solchen Hydrats zu setzen sein. Hierfür spricht auch das Verhalten der kürzlich von Schadwell dargestellten Ortho-nitrophenylglyoxylsäure, welche aus ihren Salzen als krystallinisches Hydrat ausgefällt wird. Aehnliche Verhältnisse finden sich bei zahlreichen anderen Ketonsäuren (vergl. Dibrom-, Tribrom- und Trichlorbrenztraubensäure, Mesoxalsäure etc.). Die Constitution obiger Verbindungen dürfte vielleicht durch die Formeln: C₆H₅.C(OH)₂.CO.NH₂ und C₆H₅.C(OH)₂.COOH auszudrücken sein. Bemerken will ich noch, dass das α -Amid, selbst aus kalt verdunstenden, wässrigen Lösungen niemals sich als Hydrat abscheidet.

lösung bis zur neutralen Reaktion lediglich β -Amid (α -Amidhydrat) resultirt. Das γ -Amid bildet eine weisse, pulverige, in Aether und kaltem Wasser so gut wie unlösliche Masse, welche, völlig trocken, bei $134-135^{\circ}$ schmilzt. Alkohol löst es in ziemlicher Menge und scheidet es beim Verdunsten unverändert in kleinen Prismen wieder ab. Aufbewahren über Schwefelsäure, sowie kurzes Erhitzen auf 100° bewirkt keine Veränderung. Die Analysen führten, gleich den früheren, zu der Formel $C_8H_7O_2N$, wonach das Amid als ein Isomeres der α -Verbindung erscheint.

Von Interesse sind namentlich die Rückumwandlungen des γ -Amid in die beiden anderen Verbindungen. Dass der Niederschlag, welchen Kohlensäure in seiner alkalischen Lösung bewirkt, identisch ist mit dem β -Amid (Hydrat des α -Amids), wurde schon früher erwähnt. Umwandlung in α -Amid erfolgt bei längerem Behandeln mit siedendem Wasser, welches den Körper allmählig vollständig löst, beim Erkalten aber ausschliesslich α -Amid in breiten Prismen und Blättern ausscheidet. Die nämliche Umwandlung erleidet der Körper bei kurzem Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkt, und hierauf beruhen die eigenthümlichen Schmelzpunktverschiebungen, die man beobachtet, wenn man dieselbe Probe nach dem Erstarren zu einer zweiten Schmelzpunktbestimmung verwendet; der ursprünglich bei $134-135^{\circ}$ schmelzende Körper verflüssigte sich nunmehr schon bei $80-90^{\circ}$. — Diese Beobachtungen zeigen, dass die Verbindung noch in naher Beziehung zu dem α -Amid steht und vielleicht ein Polymeres dieses letzteren darstellt, dessen Constitution in folgender Weise



zu deuten wäre.

Alle drei Amide liefern, wie schon früher erwähnt, dieselbe Phenylglyoxylsäure, identisch mit der aus Benzoylcyanid, aus Mandelsäure ¹⁾ sowie aus Aethyloxalylchlorid und Phenylquecksilber ²⁾ dargestellten Säure. Niemals ist es mir gelungen, weder bei der Darstellung noch bei zahlreichen Umsetzungen meiner Säure das Auftreten einer isomeren, höher schmelzenden Verbindung von den Eigenschaften der Hübner-Buchka'schen Phenoxyssäure ³⁾

¹⁾ Hunaeus und Zincke; diese Berichte X, 1489.

²⁾ Claisen und Morley; diese Berichte XI, 1596.

³⁾ Diese Berichte X, 479.

zu bemerken; die darauf bezüglichen Angaben dürften also wohl auf irrthümliche Beobachtungen genannter Autoren zurückzuführen sein ¹⁾).

170. Walther Hempel: Ueber die gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs durch Absorption.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. März vom Verfasser.)

Während die Analyse aller derjenigen Gase, für welche geeignete Absorptionsmittel bekannt sind, mit Leichtigkeit in kürzester Zeit, mehr oder weniger genau in den mannigfachen, dafür vorgeschlagenen Apparaten ausgeführt werden kann, bietet die Bestimmung des Wasserstoffes neben Sumpfgas und Stickstoff in der nach dem Vorgange von Bunsen allgemein gebräuchlichen Weise durch Verbrennung grössere Schwierigkeiten.

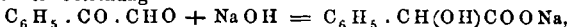
Es ist mir gelungen, die bekannte, als Occlusion bezeichnete Eigenschaft des Palladiums, Wasserstoff bei 100° in grosser Menge zu verdichten, in einfacher, technisch leicht ausführbarer Weise zur quantitativen Trennung desselben von Sumpfgas und Stickstoff zu benutzen.

Eine grosse Anzahl von Versuchen haben mir gezeigt,

1) dass, wenn einerseits bekanntlich das Palladium die Eigenschaft hat, bei Gegenwart von Sauerstoff bei einer der Rothgluth nahe liegenden Temperatur unter Aenderung seiner metallisch silberweissen Farbe in eine schwarze, sich oberflächlich mit einer dünnen Oxydulhaut zu überziehen, andererseits das Palladiumoxydul bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff unter Freiwerden von Wärme zu verbrennen vermag, so dass das beigemengte oder reducirte metallische Palladium die Temperatur erhält, bei welcher es grosse Massen von Wasserstoff durch Occlusion absorbiren kann;

2) dass der durch Occlusion aufgenommene Wasserstoff einerseits bei einer Temperatur von 100° im Vacuum, andererseits durch Ueberleiten von Luft bei gewöhnlicher Temperatur vollständig entfernt werden kann;

¹⁾ Durch Einwirkung kohlenaurer Alkalien auf Acetophenonbromür hat Hunnius (diese Berichte X, 2011) eine aus Aether in schönen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, in welcher er Phenylglyoxylsäure vermuthet. Die abweichenden Eigenschaften — letztgenannte Säure scheidet sich aus allen Lösungsmitteln stets als Syrup ab — sowie die Beobachtungen Wallach's und Bischoff's bezüglich der Umsetzung zwischen Acetophenonbromür und Alkohol (diese Ber. XII, 60) machen es wahrscheinlich, dass Hunnius Mandelsäure unter Händen hatte; die Umwandlung primär entstehenden Aldehyds, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$, in mandelsaures Salz gemäss der Gleichung



würde sich an eine Reihe schon bekannter analoger Fälle anschliessen. (Vergl. die Abhandlung von Wallach, diese Berichte X, 2120.)