

annähernd lässt sie sich durch fraktionirte Krystallisation, durch Darstellung der Kalksalze und durch fraktionirtes Verdunsten der ätherischen Lösungen bewerkstelligen. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dass diese Operationen stets mehrmals wiederholt werden müssen und unvermeidlicher Weise mit so bedeutenden Verlusten verknüpft sind, dass ausreichende Mengen Substanz nur erhalten werden können, wenn man gleich von Anfang an mit grossen Massen Rohmaterial arbeitet. Häufig aber wird man selbst dann Zeit und Mühe vergeblich angewendet haben, und macht der einzuschlagende Weg, sowie die Unsicherheit, überhaupt fassbare Produkte vorzufinden, diese Untersuchungen zu einer wahren Geduldprobe.

Auf die geschilderte Weise ist es mir gelungen, mehrere krystallisirte, in Aether lösliche Säuren zu isoliren, von welchen ich heute zunächst eine beschreibe, die bei einer der Darstellungen in grösserer Menge erhalten wurde. Sie bildet rhombische, blätterige Tafeln von ziemlicher Grösse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 134° C. schmelzen; die Analyse ergab 34.55 C, 4.01 H, 61.44 O, was der Formel $C_3H_4O_4$ entspricht, für die sich 34.61 C, 3.84 H, 61.55 O berechnet. Es ist dies die Formel der Malonsäure, mit deren Eigenschaften die oben angeführten sämmtlich übereinstimmen; den Schmelzpunkt derselben fand Dessaignes bei 140° , Heintzel bei 132° . Zur sicheren Feststellung der Identität wurde noch das Barytsalz der Säure dargestellt, welches die sehr charakteristischen Eigenschaften des malonsauren Baryums besass: glänzende, ziemlich dicke, sich verfilzende Prismen, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser. Das Salz enthält lufttrocken zwei Moleküle Krystallwasser, deren eines aber schon bei 100° C. entweicht; die Analyse ergab 12.89 C, 2.23 H, 50.03 Ba, 34.75 O, während die Formel $C_3H_2BaO_4 + 2H_2O$ verlangt: 13.09 C, 2.18 H, 49.82 Ba, 34.91 O. Auch das Kalksalz wurde bereitet; es krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln, ist in Wasser fast unlöslich und entspricht der Formel $4C_3H_2CaO_4 + 7H_2O$.

Die Malonsäure ist bisher nur künstlich dargestellt worden, und ist ihr Vorkommen in der Natur hier zum ersten Male erwiesen.

222. C. Th. Thompson: Ueber die Nitrirung von Benzoylcyanid und seiner Derivate.

(Eingegangen am 2. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Anbetracht der Wichtigkeit der Amidoderivate der Phenylglyoxylsäure schien die Untersuchung von Interesse zu sein, ob es möglich wäre, durch direkte Nitrirung der Phenylglyoxylsäure das

entsprechende Nitroderivat zu erhalten. Hrn. Claisen, welcher mir die Aufklärung dieses Punktes überliess, sage ich bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank dafür.

Da das gewünschte Resultat durch Nitrirung der Phenylglyoxylsäure bei gewöhnlicher Temperatur kaum zu erhoffen war, wurden 10 Theile concentrirter Schwefelsäure nach dem Abkühlen auf -10 bis -15° C. nach und nach mit einem Theile Phenylglyoxylsäure versetzt. Die Mischung nahm eine dunkelrothe Farbe an, es entwickelt sich Gas und, obgleich die Mischung in einer Kältemischung stand, begann ihre Temperatur zu steigen. Beim Hinzufügen von trockenem, fein gepulverten Kaliumnitrat war das letztere noch mehr der Fall und es entwickelten sich ausser bedeutenden Mengen von Gas auch rothe Dämpfe. Ersichtlich war demnach eine Zersetzung eingetreten, und wurde deshalb das Produkt nicht weiter untersucht.

Substantiell dasselbe Resultat wurde erhalten, sobald Phenylglyoxylsäure zu starker auf -10° C. abgekühlter Salpetersäure zugesetzt wurde.

Möglich war es nun, dass Benzoylcyanid sich unter geringerer Zersetzung nitriren liess und wurde deshalb ein Theil desselben zu 10 Theilen Schwefelsäure, welche wie früher abgekühlt war, nach und nach hinzugefügt. Hierbei trat keine wesentliche Steigerung der Temperatur, noch eine Gasentwicklung auf und wurde nun die berechnete Menge trocknen Kaliumnitrats portionsweise eingetragen. Jede neu zugesetzte Menge desselben bewirkt eine Temperaturerhöhung, welche indessen 0° C. nicht übersteigen darf, widrigenfalls völlige Zersetzung unter Erhitzung auf $50-60^{\circ}$ C. stattfindet. Nach 10—15 Minuten langem Stehen wird die Mischung in dünnem Strahle in Eiswasser gegossen und die trübe Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Wird die ätherische Lösung nunmehr durch Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdampft, so nimmt der über Schwefelsäure gestellte Rückstand nach einiger Zeit krystallinische Beschaffenheit an. Der so erhaltene krystallisirte Körper wurde so viel wie möglich von dem anhaftenden Oele befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Er schmilzt hierbei unter Wasser vor dem Lösen. Im trocknen Zustande schmilzt er bei 141° C. und giebt ein Baryumsalz, welches in Nadeln krystallisirt und bei der Baryumbestimmung Zahlen lieferte, welche auf die Formel $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$ stimmten.

Die Substanz war demnach *m*-Nitrobenzoëssäure. Die erhaltene Menge dieser Säure betrug etwa 37 pCt. des angewendeten Benzoylcyanids.

Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit enthält eine Cyan- und eine Nitrogruppe. Ihre Eigenschaften gestatteten nicht eine direkte Trennung der darin enthaltenen Körper und wurde sie deshalb sofort mit concentrirter Salzsäure versetzt, worin sie sich inner-

halb 24 Stunden fast vollkommen löst, während ein nur geringer Rückstand bleibt. Nach dem Abfiltriren und Waschen desselben mit Wasser löste er sich in Kalilauge und liess sich durch Kohlensäure daraus niederschlagen und durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen.

Diese Substanz besitzt alle Eigenschaften des *m*-Nitrophenylglyoxylsäureamids, welches aus der *m*-Nitrobenzoesäure erhalten ist¹⁾, scheidet sich indessen bald in Nadeln, bald in charakteristischen schmalen Prismen aus. Beide Krystallformen besitzen denselben Schmelzpunkt, 151—152° C. Die erhaltene Substanzmenge genügte indessen nur für die Trennung der beiden Formen zur Bestimmung der Schmelzpunkte.

Wird der Körper mit Kaliumhydroxyd erhitzt, so entweicht viel Ammoniak und die Lösung oxydirt energisch Eisenoxydulhydrat. Wird derselbe mit Aetzkali so lange erhitzt, als noch Ammoniak entweicht, und nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt, so giebt eine Probe der ätherischen Lösung, vom Aether befreit und mit Schwefelsäure und Benzol erwärmt dieselbe Farbenreaktion wie *m*-Nitrophenylglyoxylsäure.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4NO_2 \cdot CO \cdot CONH_2$
C	49.51	—	49.48 pCt.
N	13.38	14.74	14.44 -

Ungeachtet der Unzulänglichkeit der erstangeführten Stickstoffbestimmung kann es kaum zweifelhaft sein, dass der Körper *m*-Nitrophenylglyoxylamid ist; die erhaltene Menge desselben war sehr gering. 32 g des Cyanids lieferten weniger als ein Gramm des Nitroamidokörpers.

Die salzsaure Lösung, von welcher das Amid abfiltrirt war, enthält ein Gemisch von Säuren, welche sich grösstentheils durch Wasser niederschlagen lassen. Sie wurden dann in Baryumsalze übergeführt, doch war es nicht möglich durch Umkrystallisiren einen Körper zu erlangen, dessen Zusammensetzung zu einer wahrscheinlichen Formel führte.

Ein bedeutend besseres Resultat gab die Nitrirung des Phenylglyoxylamids. Dasselbe wurde mit dem gleichen Gewicht von trockenem Kaliumnitrat gemischt und allmählich in ungefähr 10 Theile von Schwefelsäure eingetragen, welche auf -10° C. abgekühlt war. Eine nur geringe Entwicklung von Gas und rothen Dämpfen findet hierbei statt. Die Mischung wird in Eis gegossen und mit Natriumcarbonat versetzt, wodurch sofort ein Niederschlag entsteht, welcher

¹⁾ Diese Berichte XII, 1942.

nach dem Wiederauflösen in Kaliumhydroxyd durch Niederschlagen mit Kohlensäure und 4—5 maliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Er scheidet sich dann in den schmalen, gelblichen Prismen aus, welche für das *m*-Nitrophenylglyoxylamid charakteristisch sind.

Zwei Proben, eine mit diesem Amid und die andere mit dem aus *m*-Nitrobenzoesäure erhaltenen Amid gaben bei der Schmelzpunktbestimmung im Kapillarrohr und bei Anwendung desselben Thermometers genau den gleichen Schmelzpunkt. Auch gab der Körper dieselben Reaktionen wie das aus Benzoylcyamid erhaltene Amid. Die bei der Verseifung und Reduktion erhaltene Säure lieferte ein leicht lösliches Baryumsalz und dieselbe Farbenreaktion wie *m*-Nitrophenylglyoxylsäure.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4NO_2 \cdot CO \cdot CONH_2$
C	—	48.66	49.48 pCt.
N	14.37	14.52	14.44 -

Die erhaltene Menge des Nitroamids war eine verhältnissmässig grosse, insofern 12 g Phenylglyoxylamid 4.4 g beinahe reinen Nitroamids gaben.

Bei der Nitrirung des Phenylglyoxylamids wird ebenso wie bei der des Benzoylcyamids eine beträchtliche Menge von *m*-Nitrobenzoesäure gebildet, welche durch das Schmelzen unter Wasser, durch den Schmelzpunkt von 141° bei der getrockneten Substanz und durch Ueberführung in ein in Nadeln krystallisirendes Baryumsalz als solche identificirt wurde.

Die Lösung, aus welcher das rohe Nitroamid durch Natriumcarbonat niedergeschlagen worden war, wurde eingedampft und nachdem durch Stehenlassen in der Kälte der grösste Theil des Natriumsulfats daraus entfernt war, durch Eisensulfat in alkalischer Lösung reducirt. Das Filtrat giebt einen Niederschlag beim Ansäuern mit Salzsäure, und noch mehr des letzteren erhält man durch Auflösen des ausgeschiedenen Eisenoxyds in erwärmter Salzsäure und darauf folgendes Erkalten. Wird der so erhaltene Niederschlag mit einer grossen Menge Wassers gekocht und heiss filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten ein Körper in schmalen, sternförmig vereinigten Nadeln aus, welche nur eine sehr geringe Färbung besitzen. Indessen habe ich von diesem Körper nur so wenig erhalten, dass ich bis jetzt seine Natur nicht ermitteln konnte, doch hoffe ich ihn bald in grösserer Menge zu erhalten. In mancher Hinsicht verhält er sich nicht wie Isatin.

Cambridge, University laboratory.