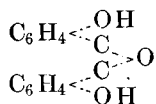


Aldehydmoleküle unter Austritt von einem Molekül Wasser zur Bildung einer glycidartigen Verbindung führe und dass vielleicht den von mir analysirten Produkten die Constitutionsformel:



entspricht.

Leider sind die beiden Verbindungen wenig reaktionsfähig, und es gelang mir nicht, mittelst Brom, Chlor oder Salpetersäure gut charakterisierbare Derivate darzustellen.

Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

132. H. Salkowski: Ueber die isomeren Oxyphenylessigsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie zu Münster.]
(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

Vor einigen Jahren fand ich in Gemeinschaft mit meinem Bruder in den Fäulnisprodukten des Harns, später in denen verschiedener Eiweisssubstanzen eine aromatische Säure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, auf und erkannte dieselbe bald darauf als die zur Zeit noch fehlende *p*-Oxyphenylessigsäure¹⁾. Nachdem das schon damals beabsichtigte Studium der isomeren Oxyphenylessigsäuren durch äussere Umstände einen längeren Aufschub erlitten hat, habe ich es vor einiger Zeit aufgenommen und mein Augenmerk zunächst auf die Darstellung der *m*- und *o*-Oxyphenylessigsäure gerichtet. Namentlich schien es mir von Interesse, zu untersuchen, ob die letztere Säure nach Art der Salicylsäure (?), Melilotsäure und *o*-Cumarsäure ein inneres Anhydrid oder Lacton zu bilden vermag, besonders mit Rücksicht darauf, dass Carboxyl und Hydroxyl in ihr gerade diejenige relative Lage einnehmen mussten, welche wir in den γ -Oxysäuren, an denen die Lactonbildung bisher vorwiegend beobachtet ist, annehmen.

Die *p*-Oxyphenylessigsäure ist zuerst aus der *p*-Nitrophenylessigsäure durch Ueberführung in Amidosäure und Behandlung derselben mit salpetriger Säure erhalten worden. Ebenso wohl lässt sie sich jedoch aus ihrem Nitril, dem *p*-Oxybenzylcyanid (s. unten) gewinnen und diesen Weg wählte ich zur Aufsuchung der isomeren Säuren, weil er auch in der *o*-Reihe Aussicht auf Erfolg bietet, während die Reduktion der *o*-Nitrophenylessigsäure²⁾ bekanntlich sogleich zu

¹⁾ Diese Berichte XII, 1438.

²⁾ Bedson, Chem. Soc. J. 37, 90.

Oxindol führt, welches mit salpetriger Säure Nitrosooxindol liefert. Die Darstellung des *o*-Oxybenzylcyanids hat mir indessen bisher nicht glücken wollen.

Zur Gewinnung der Oxybenzylcyanide ging ich von den Nitrobenzylcyaniden aus, die ich durch Nitriren eines grösseren Quantum (bis jetzt $2\frac{1}{4}$ kg) Benzylcyanid darstellte. Leider habe ich erst vor wenigen Tagen, nachdem ich die Eigenschaften derselben, insbesondere auch ihre Krystallform längst untersucht hatte, die unwillkommene Bemerkung gemacht, dass die Herren Gabriel und Borgmann laut einer kurzen Mittheilung in dem Ferienhefte des verflossenen Sommers¹⁾, welche meiner Aufmerksamkeit entgangen war, mit einer Untersuchung beschäftigt sind, welche die meine in einigen Punkten berührt. Sie haben aus *m*- und *o*-Nitrobenzylalkohol *m*- und *o*-Nitrobenzylcyanid und daraus *m*- und *o*-Nitrophenylelessigsäure nach demselben Verfahren dargestellt, nach welchem Cannizzaro²⁾ den Anisalkohol in eine mit der Anissäure homologe Säure, welche nach der jetzigen Terminologie *p*-Methoxyphenylelessigsäure zu nennen ist, übergeführt hat. Dieser Umstand hat mich veranlasst, über meine noch nicht abgeschlossene Untersuchung die nachstehende Mittheilung zu machen, in welcher ich mich, um Collisionen zu vermeiden, auf wenige Angaben über die Nitrobenzylcyanide beschränken will. Ich spreche hier zugleich den Wunsch aus, dass mir das weitere Studium der Oxyphenylelessigsäuren und der zu denselben führenden Oxybenzylcyanide überlassen bleiben möge.

Beim Eintragen von Benzylcyanid in das fünffache Gewicht Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.50 bilden sich neben überwiegenden Mengen von *p*-Nitrobenzylcyanid nur sehr kleine Mengen der *o*- und *m*-Verbindung. Die Trennung geschah in essigsaurer Lösung durch systematische Krystallisation und zwar schied sich nach der *p*-Verbindung im Allgemeinen zunächst die *o*-, dann die *m*-Verbindung aus. Die Mutterlaugen enthalten ausserdem mindestens noch einen Körper, welchen ich in erheblicher Menge in Gestalt feiner Nadeln erhielt, die ungefähr den von W. H. Perkin³⁾ beobachteten Schmelzpunkt (45°) besaßen. Wie aus den Eigenschaften des *o*-Nitrobenzylcyanids hervorgeht, kann jene Substanz nicht, wie Perkin vermuthet, die *o*-Verbindung sein.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurde sie zuerst in der *p*-Reihe durchgeführt.

1) Diese Berichte XVI, 2064.

2) Ann. Chem. Pharm. 117, 243.

3) Diese Berichte XVI, 340.

p-Oxybenzylcyanid, $C_6H_4(OH)_pCH_2.CN$, wird durch Erwärmen einer sauren Lösung von *p*-Amidobenzylcyanid mit der berechneten Menge Natriumnitrit sehr leicht erhalten und durch Ausschütteln der von reichlich ausgeschiedenem Harz (Azokörper?) getrennten Lösung mit Aether gewonnen (die Ausbeute betrug im Durchschnitt 53 pCt. der aus dem Amidocyanid berechneten). Es ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, wenig in kaltem. Die heisse wässrige Lösung scheidet es beim Erkalten ölförmig ab, aus der kalten krystallisirt es in grossen glänzenden Tafeln, die bei $69-70^{\circ}$ schmelzen. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violett. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	72.18	72.25 pCt.
H	5.26	5.48 »
N	10.53	— »

Durch Erwärmen mit Salzsäure wird das *p*-Oxybenzylcyanid glatt in *p*-Oxyphenylelessigsäure vom Schmelzpunkt 148° übergeführt.

Mit Kalihydrat und Jodmethyl erwärmt, liefert das *p*-Oxybenzylcyanid einen flüssigen Methyläther, aus dem durch Erhitzen mit Salzsäure die oben erwähnte, von Cannizzaro beobachtete *p*-Methoxyphenylelessigsäure erhalten wurde. Mit der Untersuchung des Nitrirungsproduktes des *p*-Methoxybenzylcyanids bin ich beschäftigt.

Meta-Reihe.

m-Nitrobenzylcyanid, $C_6H_4(NO_2)_mCH_2CN$, bildet grosse, reich ausgebildete Krystalle, die dem monoklinen System angehören und bei 61° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	59.26	59.30 pCt.
H	3.70	3.77 »
N	17.28	17.32 »

Durch Erwärmen mit Salzsäure wird es leicht in *m*-Nitrophenylelessigsäure übergeführt, deren Schmelzpunkt ich etwas höher als Gabriel und Borgmann, nämlich bei 120° , fand. Mit Zinn und Salzsäure erwärmt, liefert es das *m*-Amidobenzylcyanid als eine ölige, noch bei -17° nicht erstarrende Flüssigkeit. Wird dieselbe in verdünnter salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit gekocht, so entsteht, unter ganz minimaler Harzbildung:

m-Oxybenzylcyanid, $C_6H_4(OH)_mCH_2CN$. Die ätherische Lösung desselben, durch Schütteln mit kohlensaurem Natron gereinigt, hinterlässt es beim Abdestilliren als ein Oel, das erst in einer Kältemischung erstarrt, dann aber bei $52-53^{\circ}$ schmilzt. Es ist in Alkohol und

Aether äusserst leicht löslich, reichlich auch in heissem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in Oeltropfen abscheidet, die erst durch Berührung mit der festen Substanz erstarren; alsdann krystallisirt es bei weiterem Verdunsten der Lösung in hübschen rhombischen Tafeln. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schön violett gefärbt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	72.18	72.32 pCt.
H	5.26	5.19 »

m-Oxyphenylessigsäure, $C_6H_4(OH)_mCH_2COOH$, bildet sich in glatter Reaktion durch Erhitzen von *m*-Oxybenzylcyanid mit concentrirter Salzsäure und wird aus der verdünnten Lösung durch Aether ausgezogen. Die reine Verbindung schmilzt bei 129° . Sie ist in kaltem Wasser so leicht löslich, dass sie sich erst beim Eintrocknen der Lösung in festem Zustande ausscheidet, sehr leicht ebenfalls in Alkohol und Aether. Aus heissen Mischungen von Benzol und Ligroin krystallisirt sie in feinen Nadeln oder bei langsamer Bildung in derberen Kryställchen. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine anfangs violette, jedoch bald verblässende Färbung. Die Analyse einer nicht besonders gereinigten Probe ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16	63.40 pCt.
H	5.26	5.09 »

Mit denselben Eigenschaften, nur etwas röthlich gefärbt, wurde der Säure auch durch Behandlung der *m*-Nitrophenylessigsäure mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, Kochen des Filtrats bis zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs, dann unter Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit gewonnen. Auch in diesem Falle war die Abscheidung harziger Substanzen bei der letzten Operation eine minimale.

Ortho-Reihe.

o-Nitrobenzylcyanid, $C_6H_4(NO_2)_oCH_2CN$, krystallisirt aus Eisessig in grossen, schön ausgebildeten Prismen, die dem rhombischen System angehören und bei 84° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	59.26	58.87 pCt.
H	3.70	3.76 »
N	17.28	17.41 »

Durch Erhitzen des Nitrils mit Salzsäure wurde *o*-Nitrophenylessigsäure erhalten, welche durch ihren Schmelzpunkt (141°) und

die krystallographische Untersuchung der aus Alkohol gebildeten Krystalle¹⁾ identificirt wurde.

Wird die Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure reducirt, so scheidet sich beim Erkalten des Reduktionsgemisches eine weisse Krystallmasse, wahrscheinlich ein Zinndoppelsalz, aus. Es gelang mir nicht, aus der Lösung desselben nach dem für die Abscheidung der anderen Amidobenzylcyanide gewöhnlich benutzten Verfahren, d. h. Zusatz von Natriumhydroxyd in geringem Ueberschuss und Ausschütteln mit Aether, das freie *o*-Amidocyanid zu isoliren: die ätherische Lösung färbt sich sogleich dunkelgrün und hinterlässt beim Verdunsten, selbst im luftverdünnten Raum, einen schwärzlich violetten, amorphen Rückstand, der sich in Säuren nicht mehr vollständig und mit tief rother Farbe löst.

Die Isolirung des freien Amidocyanids wurde daher umgangen und die Lösung des Reduktionsproduktes direkt nach dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff und Verjagen des überschüssigen Gases (beim Eindampfen hinterlässt diese Lösung einen ganz farblosen und beständigen Rückstand) mit etwa $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge Natriumnitrit bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Hierbei schied sich ein amorpher, brauner Körper in erheblicher Menge aus. Das Filtrat wurde mir Aether erschöpft, der Aether mit Sodalösung gewaschen und abdestillirt. Bei völliger Reinheit des angewendeten Nitrocyanids hinterblieb hierbei ein deutlich krystallisirter, blass bräunlicher Rückstand; der zur weiteren Reinigung in kochendem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Thierkohle, gelöst wurde. Aus der erkaltenden, sich zuerst milchig trübenden Lösung scheiden sich feine, farblose Nadeln oder derbere, flache, glänzende Nadeln aus, welche jedoch häufig mit kleinen farblosen oder gelblichen Körnchen vermischt und von diesen nur schwierig zu befreien sind. Sie lösen sich in Alkohol und Aether äusserst leicht und schmelzen bei 139⁰. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid in der Kälte nicht, beim Kochen bleibend röthlichgelb gefärbt. Die Analyse ergab nicht die Zusammensetzung des erwarteten *o*-Oxybenzylcyanids, sondern entsprach annähernd der Formel $C_8H_6N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	65.75	66.71 pCt.
H	4.11	3.65 »
N	19.18	19.42 »

Zur Deutung dieser — übrigens noch zu bestätigenden — Formel fehlen mir bis jetzt thatsächliche Haltepunkte. Man wird zunächst an

¹⁾ Bedson, a. a. O; auch Rammelsberg, Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie II, S. 525.

die merkwürdigen, von Gabriel und seinen Mitarbeitern¹⁾ entdeckten Nitrosoderivate der Phenylessigsäure erinnert, käme jedoch bei Annahme der Nitrosogruppe zu dem Schluss, dass die Verbindung kein Phenol mehr sei, womit allerdings das Verhalten gegen Eisenchlorid in Uebereinstimmung sein würde.

Wird die beschriebene Verbindung mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so verwandelt sie sich unter Abspaltung von Ammoniak in einen völlig farblosen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Körper, der sich aus siedendem, alkoholhaltigem Wasser beim Erkalten in so feinen, dicht verfilzten Nadeln abscheidet, dass die ganze Masse etwa das Aussehen geronnener Milch annimmt. Die Verbindung löst sich leicht in ätzenden Alkalien und Ammoniak und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt. In kohlensaurem Natron löst sie sich in der Kälte schwierig und ohne Entwicklung von Kohlensäure. Beim Erwärmen tritt beides ein, die so erhaltene Lösung giebt an Aether nichts ab und liefert mit Säuren die ursprüngliche Substanz. Beim Erhitzen giebt sie schon vor dem Schmelzen ein aus Nadeln bestehendes Sublimat; im zugezogenen Capillarröhrchen schmilzt sie bei 254⁰ unter Gasentwicklung. Die alkoholisch-wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Diese Eigenschaften konnten nicht die der gesuchten *o*-Oxyphenyl-essigsäure sein. In der That erwies sich die Substanz noch als sehr stickstoffhaltig und lieferte Zahlen, welche am besten zu der Formel $C_{14}H_{11}N_3O_4$ passen:

	Berechnet	Gefunden
C	58.95	59.05 pCt.
H	3.86	3.84 »
N	14.74	14.88 »

Auch diese Formel bedarf noch der weiteren Prüfung; sie wird einigermaassen bestätigt durch die Analyse eines Silbersalzes, welches auf Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes als ein weisser, amorpher Niederschlag ausfällt. Der Silbergehalt der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung entsprach annähernd der Formel $C_{14}H_6Ag_3N_3O_4$:

	Berechnet	Gefunden
Ag	53.39	54.12 pCt.

Von alkoholischer Kalilösung wird die oben mit der vorläufigen Formel $C_8H_6N_2O$ belegte Verbindung nur bei starker Concentration und anhaltendem Kochen angegriffen. Wird nach beendigter Ammoniakentwicklung der Alkohol verjagt, die wässrige Lösung des Rück-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 823, 2332 und XV, 834, 1992.

standes mit Kohlensäure gesättigt und mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser Spuren einer angenehm cumarinartig riechenden Substanz auf; die vom Aether befreite wässrige Lösung giebt beim Ansäuern einen Niederschlag, dessen Eigenschaften mit denen des oben beschriebenen, durch Salzsäure erhaltenen Körpers übereinstimmen.

Die nähere Untersuchung der in der *o*-Reihe erhaltenen Körper wird von der Gewinnung weiterer Mengen des schwierig zu beschaffenden Materials abhängen.

133. L. Berend: Ueber einige neue Alkine.

[Mittheilung aus dem neuen chem. Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Tetramethylallylalkin, $C_3H_5(OH)(CH_3)_4N_2$. Lässt man auf ein Molekül symmetrischen Dichlorhydrins zwei Moleküle wasserfreies Dimethylamin im geschlossenen Rohre einwirken, so resultirt schon bei $60^\circ C$. eine weisse, krystallinische Masse. Dieselbe, in wenig Wasser gelöst, wurde mit KOH versetzt und mit $CHCl_3$ ausgezogen. Concentrirtes KOH schied kein Oel ab, ein Beweis, dass die Base in Wasser sehr leicht löslich ist. Man muss mindestens 8—10 Mal mit $CHCl_3$ ausschütteln, bis der Lösung alle Base entzogen ist. Nach dem Verdunsten des $CHCl_3$ wurde die Base destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen $170—185^\circ C$. über, welche in drei weitere Fraktionen: $170—175$, $175—180$ und $180—185$ zerlegt wurde. Ein constanter Siedepunkt liess sich nicht erreichen. Bei der Destillation trat Geruch nach Dimethylamin auf; offenbar zersetzte sich die Base theilweise in der Nähe ihres Siedepunktes. Da das Destillat farblos war, so analysirte ich die drei Fraktionen.

Fraktion I ergab: 56.07 pCt. C, 12.11 pCt. H;

Fraktion II ergab: 56.26 pCt. C, 12.32 pCt. H;

Fraktion III ergab: 56.20 pCt. C, 12.16 pCt. H;

Das Alkin von der Formel $C_7H_{18}N_2O$ verlangt: 57.53 pCt. C und 12.3 pCt. H.

Die gefundenen Daten weisen auf die vermuthete Zersetzung hin. Um festzustellen, dass die gesuchte Base wirklich entstanden sei, stellte ich das Platinsalz derselben dar. Dasselbe scheidet sich in prachtvollen, gelben, silberschimmernden Blättchen aus und ist mässig löslich in Wasser. Die Analysen ergaben: 15.33 pCt. C, 3.80 pCt. H