

28. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Erhitzt man gleiche Mengen von Phtalid und reinem Cyankalium im Oelbade auf 180—185°, so färbt sich die Masse dunkel, und nach 3 bis 4 Stunden ist die flüssige Schicht erstarrt. Nach dem Erkalten löst sich die Reaktionsmasse fast vollständig mit dunkelrother Farbe in wenig kaltem Wasser.¹⁾ Setzt man nun so viel Säure zu, bis eben eine bleibende Färbung entstanden ist, so scheiden sich bald geringe Mengen einer dunkel gefärbten Verunreinigung ab, und aus der filtrirten Flüssigkeit fällt bei weiterem Säurezusatz ein hellgelbes, kaum krystallinisches Pulver, welches Stickstoff enthält und die Eigenschaften einer Säure besitzt. Es wird von Alkalien und unter schwacher Kohlensäureentwicklung auch von deren Carbonaten aufgenommen. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform lösen die Substanz ebenfalls sehr leicht, Wasser dagegen gar nicht. Wegen ihrer geringen Fähigkeit zu krystallisiren ist sie kaum vollkommen rein zu erhalten. Aus schwach erwärmtem Eisessig, in welchem sie sich sehr leicht und ohne Veränderung löst, erhält man sie als gelbliches, sandiges Pulver.

Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 116° und hat die Zusammensetzung $C_9H_7O_2N$, wie die Analyse zeigt.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	67.1	67.5	—	67.1 pCt.
H	4.8	4.6	—	4.35 „
N	—	—	8.6	8.7 „

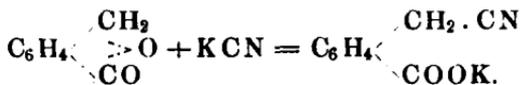
Die Ausbeute beträgt ungefähr 95 pCt. vom angewandten Phtalid.

Das Silbersalz ist amorph und schwärzt sich rasch. Das Baryumsalz ist leicht in Wasser löslich; schwerer das Calciumsalz, welches man erhält, wenn man die Säure in Ammoniak löst, mit Salzsäure neutralisirt und Chlorcalciumlösung zufügt. Es scheiden sich bald kleine, noch etwas gelblich gefärbte Blättchen aus, die — an der Luft getrocknet — die Zusammensetzung $(C_9H_6O_2N)_2Ca + 2H_2O$ haben. Bei 110° verliert das Salz 9.1 pCt. Wasser (Theorie 9.1). Es enthält 9.8 pCt. Calcium (Theorie 10.1).

Nach dem bereits Angeführten und den in Folgendem berichteten Beobachtungen ist die Säure die »Benzylcyanid-o-carbonsäure«,

¹⁾ Lässt man die Temperatur höher als angegeben steigen, so bleibt beim Lösen in Wasser ein schwammiger Rückstand, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Wie es scheint, ist er das Kalisalz einer höher molekularen stickstoffhaltigen Säure.

und der Vorgang bei der Einwirkung des Cyankaliums lässt sich durch nachstehende Formeln verdeutlichen:



Beim Kochen der Säure mit verdünnter Kalilauge im Ueberschuss bemerkt man die Entwicklung von Ammoniak und in der klaren Lösung bildet sich beim Ansäuern ein Niederschlag von kleinen Blättchen, die von kohleisäuren Alkalien unter Aufbrausen aufgenommen werden. Sie sind leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform. Bei der Analyse erhält man direkt zu der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ stimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	59.8	60.3	60.0 pCt.
H	4.6	4.3	4.4 „

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig und darauf aus Wasser lässt sich diese Säure in farblosen Krystallen erhalten, die meist zu flachsägeartigen Aggregaten zusammentreten. Bei 173.5° schmelzen sie unter Abgabe von Wasser, bei höherem Erhitzen erfolgt vollständige Zersetzung.

Die Analysen der Salze beweisen, dass die Säure zweibasisch ist. Das Silbersalz, durch Fällen der neutralen Ammonsalzlösung mit Silbernitrat erhalten, ist amorph und ziemlich lichtbeständig. Es löst sich nicht in heissem Wasser und hat die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{Ag}_2$.

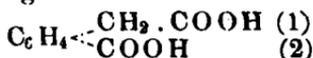
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ag	54.7	54.6	54.8 pCt.
C	27.8	27.4	27.4 „
H	1.8	1.6	1.5 „

Das Calciumsalz, durch Fällen mit Chlorcalcium gewonnen, ist ein schwer lösliches, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Es verliert bei 110° 14.3 pCt. Wasser (Theorie 14.2) und enthält 15.6 pCt. Calcium (Theorie 15.7).

Das Baryumsalz ist leicht löslich, scheidet sich aber beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung in wasserfreien Kryställchen ab, die sich beim Abkühlen wieder in der Mutterlauge lösen. Es enthält 43.6 pCt. Ba (berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{Ba}$ 43.5 pCt.).

Durch Erhitzen des Calciumsalzes mit Natronkalk wurde ein auf Wasser schwimmendes Oel vom Sdp. $110-111^\circ$ erhalten, das also Toluol ist, dessen charakteristischen Geruch es auch besitzt.

Aus der Benzylcyanid-*o*-carbonsäure ist beim Kochen mit Kalilauge die Phenylessig-*o*-carbonsäure entstanden:



Sie ist der Phtalsäure homolog und isomer mit der Uvitinsäure¹⁾, den Xylidinsäuren, der Homoterephtalsäure²⁾ und der Isuvitinsäure³⁾. Mit letzterer zeigt sie übrigens einige Aehnlichkeiten.

Durch Behandeln der Säure mit Acetylchlorid nach der Methode von Anschütz⁴⁾ lässt sich sehr leicht das Anhydrid erhalten. Aus Benzol krystallisirt es in langen, biegsamen Prismen vom Schmp. 140.5 bis 141^o, die sich leicht in Aether und Chloroform lösen. Die Analyse liefert die von der Formel $C_9H_6O_3$ verlangten Zahlen.

Gefunden	}	C	66.5	(berechnet 66.7 pCt.)
		H	3.8	(berechnet 3.7 »)

Beim Kochen mit Wasser entsteht wieder die Säure vom Schmp. 173.5^o.

Aus den eben beschriebenen Versuchen geht also hervor, dass durch Cyankalium die Lactonbindung im Phtalid gelöst wird, indem Kalium an den Carboxylsauerstoff tritt und Cyan sich an die Methen- gruppe anlagert.

Aehnlich scheint sich das Cumarin zu verhalten. Ich beabsichtige, die Reaktion an anderen Lactonen und lactonähnlichen Verbindungen zu prüfen.

Würzburg, chemisches Universitäts- Laboratorium.

29. Mary E. Owens und Francis R. Japp: Ueber Condensationsverbindungen von Benzil mit Aethylalkohol.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einer Darstellung von Benzilsäure durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Kali erhielt Jena⁵⁾ einen indifferenten, bei 200^o schmelzenden Körper, dem er die Formel $C_{14}H_{12}O_2$ und den Namen Tolanalkohol beilegte. Die Menge, worüber er verfügte, reichte nicht zur weiteren Untersuchung hin.

Später erhielten Limpricht und Schwanert⁶⁾ dieselbe Verbindung durch Erhitzen von Benzoin mit alkoholischem Kali unter

1) Finck, Ann. Chem. Pharm. 122, 184; Fittig & Furtenbach, Ann. Chem. Pharm. 147, 295.

2) Paternò u. Spica, diese Berichte X, 1746.

3) Barth u. Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 138, 68.

4) Ann. Chem. Pharm. 226, 1.

5) Ann. Chem. Pharm. 155, 79.

6) Diese Berichte IV, 335.