

254. S. Gabriel: Ueber die Einwirkung des Phtalsäureanhydrides auf Benzylcyanid.

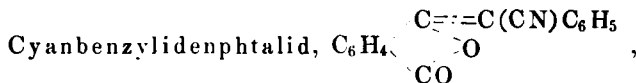
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Während sich Phtalsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart des essigsauren Natriums lediglich unter Austritt von Wasser condensirt¹⁾, wirkt es auf Phenylessigsäure unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure ein²⁾: im ersteren Fall entsteht Phtalyl- (resp. Phtalid-) Essigsäure, im letzteren keine Säure sondern Benzylidenphtalid.

Es war die Frage, ob es nicht gelingen werde, zur Phtalidphenylessigsäure zu gelangen, wenn man zunächst Phtalsäureanhydrid mit dem Nitril der Phenylessigsäure, d. i. Benzylcyanid condensirte; falls diese Reaction geglückt, also Cyanbenzylidenphtalid entstanden war, konnte man versuchen, diese Cyanverbindung durch eine der üblichen Methoden in die betreffende Säure überzuführen. — Wie sich aus Nachstehendem ergibt, lässt sich das gewünschte Cyanid leicht bereiten.

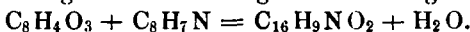
Erhitzt man ein Gemisch von 9 Theilen Benzylcyanid, 13 Theilen Phtalsäureanhydrid und 2.5 Theilen trockenem Natriumacetat 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden, kocht das erkaltete Reactionsproduct mit dem etwa dreifachen Volumen Alkohol auf und lässt die von ungelöster, pulveriger Substanz erfüllte Flüssigkeit — ohne zu filtriren — erkalten, so erstarrt sie zu einem Krystallbrei; letzterer wird abgesogen, mit Alkohol gewaschen und aus wenig heissem Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, wobei gelbliche feine, bei 164—165.5⁰ schmelzende Nadeln resultiren. Dieselben stellen



dar, wie ein Blick auf die nachstehenden Analysen zeigt:

	Ber. für $C_{16}H_9NO_2$	Gefunden
C	77.73	78.11 pCt.
H	3.64	4.13 »
N	5.67	5.77 »

und ihre Entstehung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Dampft man die alkoholischen Mutterlauge ein, so entweicht unverändertes Benzylcyanid, und wird der dabei verbleibende Rückstand

¹⁾ Diese Berichte X, 1551.

²⁾ Diese Berichte XI, 1017

mit viel Wasser gekocht und die Lösung heiss filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten farblose, lange, bei 229—230° schmelzende Nadeln von Phtalimid ab:

	Ber. für $C_8H_5O_2N$	Gefunden
C	65.31	64.85 pCt.
H	3.40	3.62 „

dessen Entstehung darauf zurückzuführen ist, dass das bei der Reaction austretende Wasser einen Theil des Benzylcyanids in Phenyllessigsäure und Ammoniak gespalten, und letzteres alsdann auf das Anhydrid gewirkt hat.

Die Bildung des Cyanbenzylidenphtalids geht auch ohne Zusatz von Natriumacetat, aber weniger gut von Statten, wenn man Benzylcyanid und Phtalsäureanhydrid zum Sieden erhitzt: es destillirt langsam Wasser ab, und es entsteht die gleiche, in Alkohol schwer lösliche Substanz wie oben.

Die Cyanverbindung löst sich in Natronlauge erst beim Kochen auf, wobei Geruch nach Benzylcyanid auftritt. Wenn man sie in concentrirter Schwefelsäure löst, 10 Minuten auf 100° erhitzt und dann in Wasser giesst, oder wenn man sie mit Salzsäure-gesättigtem Eisessig 3 Stunden auf 170° erhitzt und dann in Wasser giesst, so zeigt die umkrystallisirte Fällung den unveränderten Schmelzpunkt von 164°. Beim einstündigen Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhält man feine glasglänzende Krystalle, welche über 200° unter Aufschäumen Ammoniak abgeben und Phtalimid zurücklassen, also phtalaminsaures Ammoniak darstellen: beim Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge bleibt ausser einigen Krystallen ein nach Benzylcyanid riechendes Oel zurück.

255. Josef Maria Eder: Das Verhalten der Silberhaloidsalze gegen das Sonnenspectrum und die orthochromatische Photographie.

(Eingegangen am 30. April.)

In einer grösseren, den oben genannten Gegenstand behandelnden Abhandlung¹⁾ beschrieb ich hauptsächlich die verschiedenen Modificationen des Bromsilbers in Form von Gelatine-Emulsion. Nebenbei erwähnte ich, dass Hr. Prof. Dr. H. W. Vogel das Bromsilber in

¹⁾ Sitzungsberichte der k. Akad. der Wissensch. in Wien, II. Abth., Dec.-Heft 1884.