

von Condensationsvorgängen, einen braunroth gefärbten Körper zurücklässt, der Metallglanz zeigt und sich in Eisessig und noch besser in concentrirter Schwefelsäure mit prächtiger, fuchsinrother Farbe auflöst.

Was nun die Reindarstellung des *o*-Nitrozimmtaldehyds aus der alkoholischen Lösung seiner Bisulfitverbindung angeht, so geschieht dieselbe am zweckmässigsten in der Weise, dass man die Lösung mit etwa dem 10fachen Volumen Wasser verdünnt und sie dann genau so mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wie wir es bei der Isolirung des *p*-Nitrozimmtaldehyds beschrieben haben. Man erschöpft auch wie dort das Filtrat vom ausgeschiedenen Orthoaldehyd mit Benzol, um die in Lösung gebliebenen Antheile desselben zu gewinnen. Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, dem eine Behandlung mit Thierkohle vorausgeht, wird der *o*-Nitrozimmtaldehyd dann in feinen, verfilzten Nadeln erhalten; er schmilzt bei $127-127\frac{1}{2}^{\circ}$ und zeigt alle Eigenschaften, welche v. Baeyer und Drewsen für diese Verbindung angeben. Wir haben auch noch den Phenylhydrazinabkömmling des *o*-Nitrozimmtaldehyds hergestellt, welcher aus Alkohol in bordeauxrothen Nadeln vom Schmelzpunkt $157\frac{1}{2}^{\circ}$ krystallisirt.

468. R. Leuckart und M. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenole und Phenoläther.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 15. August.)

Vor Kurzem theilte der Eine¹⁾ von uns die Beobachtung mit, dass Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe der Art reagirt, dass Anilide aromatischer Carbonsäuren entstehen, z. B.:



Zu gleicher Zeit wurde die Anwendung der Reaction auf Substitutionsderivate der Kohlenwasserstoffe zunächst auf Phenole in Aussicht gestellt; Versuche, deren Resultate wir hier in Kürze mittheilen.

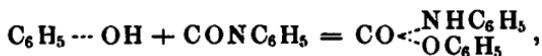
Die Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenol ist schon früher von A. W. Hofmann²⁾ und neuerdings wieder von F. Gumpert³⁾

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 873.

²⁾ Diese Berichte IV, 249.

³⁾ Journ. f. pr. Chem. XXI, 11

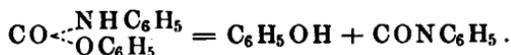
untersucht und dabei die Bildung der Phenoläther der Phenylcarbaminsäure beobachtet worden, so dass die Reaction gemäss der Gleichung verläuft:



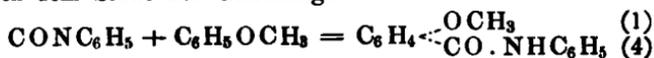
indem die Phenolhydroxylgruppe nach Art alkoholischer Hydroxyle mit Carbimid in Reaction tritt. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die Einwirkung nach anderer Richtung hin verlaufen werde, wenn das reactionsfähigere Hydroxylwasserstoffatom »fest gelegt« ist.

Von dieser Voraussetzung ausgehend wurde von uns das Verhalten von Phenylcyanat gegen Phenoläther geprüft. In der That konnten wir bei diesen Versuchen beobachten, dass unter diesen Umständen Wasserstoff des Benzolkernes mit der Carbimidgruppe in Reaction tritt und nun die Bildung analoger Verbindungen veranlasst wird, wie sie aus den Kohlenwasserstoffen selbst entstehen.

Auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid reagirt Phenylcyanat auf Phenol der Art, dass, wie schon A. W. Hofmann beobachtet hat, Phenylcarbaminsäurephenoläther entsteht. Wir erhielten die Verbindung mit dem Schmelzpunkte 124° in schönen, weissen Prismen krystallisirend. Beim Erhitzen spaltet sie sich glatt in die Componenten Phenol und Phenylcyanat:



Ganz anders jedoch verhält sich diejenige Verbindung, welche wir aus dem Anisol erhielten. Die Reaction mit Phenylcyanat erfolgt hier nur bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, dann jedoch besonders leicht glatt, indem prachtvoll irisirende, weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 168—169° resultiren, wie sie auch Lossen¹⁾ für das Anilid der Anissäure charakteristisch fand. Gemäss dieser Zusammensetzung und Constitution liess sich beim Verseifen mit concentrirter Salzsäure die Spaltung in Chlormethyl, Anilin und Paroxybenzoëssäure nachweisen. Die Reaction zwischen Anisol und Phenylcyanat verläuft demnach in dem Sinne der Gleichung:



Beim Verseifen der Rückstände liess sich mittelst Eisenchlorid unter den Reactionsproducten neben Paroxybenzoëssäure auch Salicylsäure nachweisen, ohne dass es uns jedoch gelingen wäre, ein reines Anilid der Salicylsäure zu isoliren.

In ganz analoger Weise wie auf Anisol verläuft die Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenetol. Es resultiren weisse Nadeln vom

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 292.

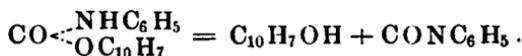
Schmelzpunkte 170° , welche nach ihrer Analyse und dem Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure das Anilid der äthylirten Paroxybenzoesäure darstellen:



Auch hier konnten wir die Bildung von Salicylsäure neben Paroxybenzoesäure beim Verseifen der letzten Rückstände beobachten.

In ganz analoger Weise wie Phenol und Phenoläther verhalten sich Naphtole und Naphtoläther gegen Phenylcyanat.

α -Naphtol liefert hierbei feine Nadeln vom Schmelzpunkte 177° , welche die Zusammensetzung und die Constitution als Phenylcarbaminsäurenaphtoläther, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_{10}\text{H}_7 \end{array}$, durch die Analyse und ihr Verhalten beim Erhitzen documentirten. Sie zerfallen hierbei in die Componenten α -Naphtol und Phenylcyanat:



Ganz entsprechend entsteht aus β -Naphtol und Phenylcyanat in derben Prismen, welche sich beim Erhitzen analog wie die α -Verbindung verhalten, Phenylcarbaminsäure- β -naphtoläther vom Schmelzpunkte 230° .

Demnach tritt auch bei den Naphtolen zunächst das Phenolwasserstoffatom in Reaction, während man auch hier, wenn selbiges festgelegt ist, Reactionen herbeiführen kann, bei welchen Wasserstoff des Naphtalinkernes betheiligt ist. Wir haben so aus α -Naphtolmethyläther sowie der entsprechenden β -Verbindung anscheinend Anilide alkylirter Oxynaphtoësäuren erhalten, welche allerdings als solche bislang nur dadurch charakterisirt sind, dass sie unzersetzt nach Analogie der entsprechenden Phenolverbindungen destilliren. Bei allen Versuchen, sie in Oxynaphtoësäuren zu spalten, erhielten wir bis jetzt nur Kohlensäure, Naphtole und Anilin als Spaltungsproducte.

Weitere Versuche sind indess in Angriff genommen, die den Aniliden zugehörigen Oxynaphtoësäuren zu isoliren.

Das Anilid aus α -Naphtolmethyläther wurde in feinen Prismen bei 218° schmelzend erhalten, während die Verbindung



lanzettförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 169° darstellt.

Weitere Versuche über die Einwirkung von Phenylcyanat auf mehrwerthige Phenole und Phenoläther behalten wir uns vor.

Anschliessend an diese Beobachtungen bemerken wir noch, dass auch auf Thiophen Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid reagirt. Wir erhielten einen Körper völlig vom Aussehen von

Benzanilid in prachtvoll irisirenden Blättchen, welche bei 140° schmelzen, in ausgezeichneter Weise die Indopheninreaction zeigen und nach ihrer Analyse das Anilid einer Thiophensäure, $C_4H_3S \cdot CONHC_6H_5$, darstellten; leider sind unsere Versuche, den Körper zu spalten, noch nicht von Erfolg gewesen, indem bei diesen Reactionen eine vollständige Zersetzung eintritt.

Göttingen, 13. August 1885.

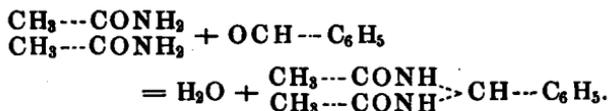
469. R. Leuckart: Ueber eine neue Bildungsweise von Tribenzylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Einwirkung primärer Säureamide auf aromatische Aldehyde ist vor längerer Zeit schon von Roth¹⁾ zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht worden.

Bei seinen Versuchen beobachtete genannter Forscher, dass zwei Moleküle eines Amids mit einem Molekül Aldehyd beim Erhitzen unter Wasseraustritt leicht in Reaction treten.



Die gebildeten Körper, vom Typus Benzylidendiacetimid, indifferenten Natur, sind hauptsächlich durch die Eigenschaft charakterisirt, ebenso leicht, wie sie unter Wasseraustritt aus ihren Componenten gebildet werden, unter Aufnahme eines Moleküles Wasser wieder in dieselben zu zerfallen.

Das erste Glied dieser Reihe von Verbindungen, das Condensationsproduct zwischen Formamid und Benzaldehyd ist von Roth nicht dargestellt worden, und doch hatte bei der Unbeständigkeit des Formamids, bei seiner Neigung in höherer Temperatur in Kohlenoxyd und Ammoniak, beziehungsweise in Wasser und Blausäure zu zerfallen, gerade dieser Körper in mancher Beziehung Interesse. U. A. hoffte

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 72.