

m-Xylylglycolsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$.

Aus der Xylyltartronsäure durch Kohlensäureabspaltung. Syrup.
Wurde zur Analyse in das Kalisalz übergeführt.

0.2250 g Substanz gaben 0 0577 g kohlenstoffsaures Kali.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Ca}$	Gefunden
Ca	10.05	10.27 pCt.

Hrn. Dr. Kühn, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, statue ich hierdurch meinen Dank ab, für die lebenswürdige Unterstützung mit Rath.

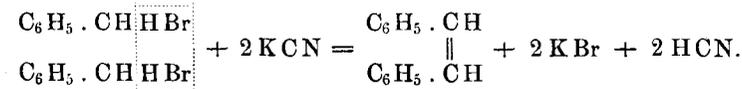
Berlin, im Januar 1890.

18. O. Poppe: Zur Bildung der Dibenzyl-derivate durch Condensation.

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In letzter Zeit sind mehrfach Veröffentlichungen verschiedener Autoren¹⁾ erschienen, denen die zuerst von Bamberger²⁾ ausgesprochene Thatsache zu Grunde liegt, dass die von Toluol durch Substitution innerhalb der Seitenkette sich ableitenden Körper die Neigung haben, sich unter Bildung eines Dibenzyl-derivates zu condensiren.

In den Fällen, in denen das Dibenzyl-derivat durch Einwirkung von Cyankalium auf Halogenderivate des Toluols erhalten wurde, sollte man eigentlich nicht die Bildung eines Dibenzyl-, sondern eines Stilbenderivates erwarten:



Die Erklärung der Bildung des Dibenzyl-derivates in diesem Falle stösst somit auf Schwierigkeiten; denn die Abspaltung von Brom ist unwahrscheinlich, und ausserdem wird diese Annahme durch den

¹⁾ Bamberger, diese Berichte XIX, 2635 und XXI, 51.

Reimer, diese Berichte XIV, 1799.

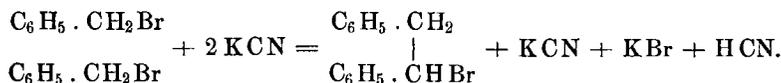
Lodter, diese Berichte XXI, 51.

Roser, Ann. Chem. Pharm. 238, 363.

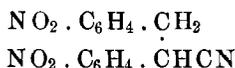
²⁾ Diese Berichte XIX, 2635.

Verlauf der Reaction (Abspaltung von Cyanwasserstoff) widerlegt. Reimer¹⁾ hat bereits auf diesen Mangel einer Erklärung hingewiesen.

Der Annahme der dritten Möglichkeit, dass durch Abspaltung von nur einem Molekül Halogenwasserstoff die Bildung des Dibenzyl-derivates erfolge, stand bisher der Umstand hindernd entgegen, dass dann ein halogen- oder cyanhaltiger Körper entstehen müsste:

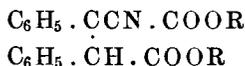


Dass die Reaction in der That, wenigstens theilweise, so verläuft, geht daraus hervor, dass Bamberger einen solchen cyanhaltigen Körper, das Dinitrocyandibenzyl:



aus Nitrobenzylchlorid und Cyankalium erhalten hat²⁾.

Meine im Folgenden beschriebenen Versuche ergaben, dass auch bei der Einwirkung von Cyankalium auf Phenylbromessigester ein solcher Cyan enthaltender Körper, der Cyandiphenylbernsteinsäureester:



entsteht. Da dieser Körper äusserst leicht unter Kohlensäure- und Ammoniakabspaltung in Diphenylbernsteinsäureester übergeht, so dürfte wohl anzunehmen sein, dass die Bildung der Diphenylbernsteinsäure, welche Franchimont bei dieser Reaction beobachtete³⁾, und deren Erklärung dieselben Schwierigkeiten bereitet, wie die der übrigen Dibenzyl-derivate, in der Weise erfolgt, dass sich als intermediäres Product Cyandiphenylbernsteinsäure bildet. Der Umstand, dass die Bildung der Diphenylbernsteinsäure keineswegs glatt und quantitativ erfolgt, begünstigt diese Erklärung.

Es folgen die Versuche, durch welche ich zu diesen Schlüssen veranlasst wurde.

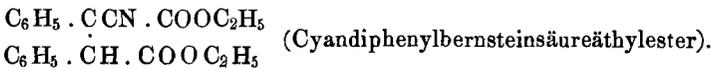
Je 50 g Phenylchloroessigsäureäthylester oder Phenylbromessigester (1 Molekül) (die Anwendung des Chlor- oder Bromderivates bedingt keinen Unterschied in den Reactionsproducten) wurden mit reichlich 2 Molekülen Cyankalium in wässrig-alkoholischer Lösung unter Ersatz des verdampfenden Lösungsmittels in einer Porzellschale auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Blausäuregeruches erwärmt. Zu langes Erwärmen ist schädlich, weil dadurch

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1799.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2635.

³⁾ Diese Berichte V, 1048.

Zersetzung des Reactionsproductes erfolgt. Nach der Vorschrift Franchimont's giebt man jetzt zur Flüssigkeit Kalilauge und kocht 8 Tage am Rückflusskühler. Man hat dann im Reactionsgemisch das Kaliumsalz der Diphenylbernsteinsäure. Da sich jedoch ein bräunliches Oel abgeschieden hatte, zog ich es vor, dieses durch Aether der Flüssigkeit zu entziehen. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte der Rückstand im Exsiccator krystallinisch. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt ich einen wohlcharakterisirten Körper, dessen Molecularformel auf $C_{21}H_{21}O_4N$ durch Analysen festgestellt wurde, und der, wie nachfolgende Versuche beweisen, folgende Constitution besitzt:



Fest. Klinorhombische Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt 105° (corr.). Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

- I. 0.2257 g Substanz gaben 0.5945 g Kohlensäure und 0.1284 g Wasser.
- II. 0.2405 g Substanz gaben 0.6332 g Kohlensäure und 0.1394 g Wasser.
- III. 0.1516 g Substanz gaben 0.3980 g Kohlensäure und 0.0846 g Wasser.
- IV. 0.5047 g Substanz gaben 17.5 ccm Stickstoff bei 18° und 768 mm Barometerstand.
- V. 0.3651 g Substanz gaben 14.4 ccm Stickstoff bei 23° und 761 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}O_4N$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	71.80	71.83	71.81	71.60	—	— pCt.
H	5.98	6.32	6.44	6.20	—	»
N	4.00	—	—	—	4.04	4.44 »

Der entsprechende Dimethylester wurde aus dem Phenylchloroessigsäuremethylester in derselben Weise wie der Äthylester erhalten. Farblose Blättchen aus heissem Alkohol. Schmelzpunkt 101° (corr.).

0.2538 g Substanz gaben 0.6560 g Kohlensäure und 0.1392 g Wasser.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}O_4N$	Gefunden
C	70.59	70.40 pCt.
H	5.26	6.09 »

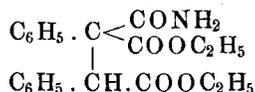
Der Amylester, aus Phenylchloroessigsäureamyloester hergestellt, konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Auch nach sechswöchentlichem Stehen im Exsiccator war er nicht erstarrt. Um sicher zu sein, dass ein eigenartiger Körper vorliegt, habe ich die Analysen von getrennt hergestellten Substanzmengen ausgeführt.

1) Diese Berichte V, 1048.

- I. 0.2124 g Substanz gaben 0.5808 g Kohlensäure und 0.1476 g Wasser.
 II. 0.2150 g Substanz gaben 0.5828 g Kohlensäure und 0.1469 g Wasser.
 III. 0.4659 g Substanz gaben 13 ccm Stickstoff bei 15° und 765 mm Barometerstand.
 IV. 0.2891 g Substanz gaben 7.8 ccm Stickstoff bei 16° und 765 mm Barometerstand.

Berechnet für C ₂₇ H ₃₃ O ₄ N	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 74.48	74.57	73.98	—	— pCt.
H 7.59	7.73	7.59	—	— »
N 3.22	—	—	3.28	3.16 »

Zur Ermittlung der Bindungsweise des Stickstoffs wurde die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Diäthylester versucht. Da auch unter mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen immer der unveränderte Körper erhalten wurde, so war die Existenz einer Amido- oder Imidogruppe ausgeschlossen und das Vorhandensein einer Nitrilgruppe wahrscheinlich gemacht. Positiv nachgewiesen wurde die letztere dadurch, dass der Aethylester bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in den Körper



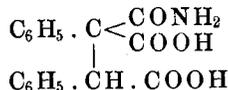
übergeht. Diese Verseifung erfolgt am besten beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 50—60° Versetzt man nach kurzer Einwirkung die Schwefelsäure mit viel Wasser, so fällt ein Körper aus, der aus Benzol durch Ligroin krystallinisch, in zu Warzen vereinigten Nadeln, gefällt wird. Schmelzpunkt 157° (corr.). Die Analysen weisen auf vorstehend erwähnten Amidkörper hin.

- I. 0.1622 g Substanz gaben 0.4033 g Kohlensäure und 0.0983 g Wasser.
 II. 0.2012 g Substanz gaben 0.5032 g Kohlensäure und 0.1200 g Wasser.
 III. 0.1967 g Substanz gaben 7 ccm Stickstoff bei 20° und 775.5 mm Barometerstand.
 IV. 0.2774 g Substanz gaben 10.1 ccm Stickstoff bei 23° und 760 mm Barometerstand.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₃ O ₅ N	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 68.29	67.81	68.20	—	— pCt.
H 6.23	6.73	6.62	—	— »
N 3.79	—	—	4.15	4.09 »

Steigert man bei Einwirkung der Schwefelsäure die Temperatur über 60°, so geht die Verseifung der Carbamidogruppe und die Abspaltung der Aethylreste vor sich; ausserdem entwickelt sich Kohlensäure. Man erhält so ein Gemenge von Körpern, die schwer von einander zu trennen sind. Einzeln erhält man sie nach folgenden Methoden.

Die freie Säure:

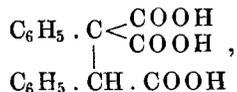


entsteht beim Erhitzen des Aethylesters mit wässriger Salzsäure im Rohr auf 100°. Nach Beendigung der Einwirkung wird mit Aether ausgeschüttelt; die erhaltene Aminsäure wird durch Lösen in Alkali etc. gereinigt und aus Benzol oder Alkohol krystallisirt. Schmp. 190°. Unlöslich in Wasser. Giebt mit Basen wohlcharakterisirte Salze.

0.1474 g Substanz gaben 6.4 ccm Stickstoff bei 25° und 760.5 mm Barometerstand.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ O ₅ N	Gefunden
N 4.47	4.85 pCt.

Bei der Einwirkung alkoholischen Kalis erstreckt sich die Verseifung auch auf die Carbamidgruppe, wodurch während des Processes reichliche Mengen von Ammoniak entwickelt werden. Es resultirt aber nicht die zu erwartende dreibasische Säure:



sondern dieselbe geht sofort unter Kohlensäureabspaltung in Diphenylbernsteinsäure über. Die letztere wurde durch ihre Eigenschaften, ihren Schmelzpunkt und die Analyse identificirt.

0.1358 g Substanz gaben 0.3522 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₄	Gefunden
C 71.11	70.73 pCt.
H 5.19	5.90 »

Durch diese Bildung der Diphenylbernsteinsäure ist auch meine Annahme über die übrige Constitution der Körper bewiesen.

Die Ersetzung des Cyans der Cyandiphenylbernsteinsäure durch Wasserstoff, also die Ueberführung in Diphenylbernsteinsäure, ist nicht nur auf dem angegebenen Weg, sondern auch direct durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs ausführbar. Der Cyankörper wurde in Alkohol gelöst und in diese Lösung Natrium eingetragen. Nach Verjagung des Alkohols wurde durch Ausziehen mit Aether ein stickstofffreier Körper isolirt, der mit Kalilauge verseift Diphenylbernsteinsäure lieferte (Schmelzpunkt). Zu einer analytischen Bestätigung reichte die vorhandene Materialmenge nicht hin. Der in Aether nicht lösliche Rückstand enthielt Cyannatrium. Dieses den organischen Halogenverbindungen analoge, für eine organische Cyanverbindung seltene Verhalten des Körpers, findet seine Erklärung darin, dass das Cyan in diesem Falle sehr locker gebunden ist (tertiäres Cyanid; die Carboxylgruppe, welche aus der Cyangruppe hervorgeht, ist gar nicht mehr beständig).

Dass Franchimont diesen Körper übersehen hat, ist nicht zu verwundern, wenn man bedenkt, dass er das Reactionsproduct von Cyankalium und Phenylbromessigester mit Kalilauge kochte, wodurch, wie oben ausgeführt, die Ueberführung des Cyanderivates in Diphenylbernsteinsäure erfolgt.

Die geringe Ausbeute (4 pCt. vom angewendeten Phenylchloroessigester), welche in der sofortigen weiteren Umwandlung des Körpers durch die alkalische Wirkung des Cyankaliums ihre Deutung findet, erschwerte die Ausführung der Versuche ausserordentlich.

Die Arbeit wurde in dem Laboratorium des Hrn. Dr. Kühn ausgeführt. Für die Unterstützung mit Rath, welche ich von Hrn. Dr. Kühn erhielt, und für das Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte, spreche ich demselben meinen verbindlichsten Dank aus.

Berlin, im Januar 1890.

**19. Richard Seifert: Bemerkung zur Arbeit
von H. Limpricht über »das Verhalten des Anilins zu den
Substitutionsproducten der Oxybenzoësäuren in höherer
Temperatur«.**

(Eingegangen am 3. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die unter diesem umfassenden Titel von Limpricht im letzten Hefte dieser Berichte S. 2906 beschriebene Reaction, Einwirkung von Anilin auf *p*-Amidosalicylsäure bei Gegenwart von Salzsäure in der Hitze, ist in ihren einzelnen Phasen allgemein bekannt; auch die von Limpricht erhaltenen, als neu beschriebenen Körper sind schon früher dargestellt:

Limpricht's Phenylimidphenol ist das bekannte Phenylparamidophenol¹⁾ (Oxydiphenylamin).

Limpricht's Diacetylphenylimidphenol ist das bekannte Diacetylphenylparamidophenol²⁾.

Limpricht's Diphenylimidphenylen ist das bekannte Diphenylparaphenylendiamin³⁾.

¹⁾ Calm, diese Berichte XVI, 2799.

²⁾ Philip, Calm, diese Berichte XVII, 2436.

³⁾ Calm, diese Berichte XVI, 2805.