

426. Nathan Moses: Ueber *p*-Cyanbenzylchlorid.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

Während das Orthocyanbenzylchlorid und seine Umsetzungen von S. Gabriel und seinen Schülern eingehend untersucht worden sind, liegen über die entsprechende Paraverbindung nur wenige Arbeiten vor.

Sie ist von W. Mellinghoff¹⁾ entdeckt und von ihm mit Cyankalium zu *p*-Cyanbenzylcyanid, von H. K. Günther²⁾ mit Phtalimidkalium resp. mit Kalilauge umgesetzt, von G. Banse³⁾ nitriert und in den Alkohol übergeführt und von P. Reinglass⁴⁾ zum entsprechenden Aldehyd oxydirt worden.

Ich gebe im Nachstehenden die Beschreibung einer Reihe von Abkömmlingen des *p*-Cyanbenzylchlorids, die ich durch Einwirkung der folgenden Reagentien erhalten habe.

1. Rhodankalium.

20 g Rhodankalium in 300 ccm Alkohol werden mit 31 g *p*-Cyanbenzylchlorid 2 Stunden lang gekocht und dann in viel Wasser gegossen. Die hierbei entstandene weisse Emulsion verdichtet sich zu Krystallen, die sich in weissen, seidenglänzenden Nadelchen aus 75-procentigem Alkohol abscheiden. Schmp. 85—86°. Ausbeute ca. 35 g. Der Körper ist das erwartete

p-Cyanbenzylrhodanid, $\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SCN}$.

0.1303 g Sbst.: 0.2954 g CO_2 , 0.0360 g H_2O . — 0.2223 g Sbst.: 31.8 ccm N (18°, 746 mm).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{SN}_2$. Ber. C 62.07, H 3.45, N 16.09.

Gef. » 61.83, » 3.07, » 16.27.

Wurden 3 g Rhodanid mit 12 ccm concentrirter Salzsäure im Rohre 4 Stunden lang auf 180° erhitzt, so schied sich ein bräunlich gefärbter Brei ab. Beim Oeffnen des Rohres war ein starker Druck von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bemerkbar. Die abgesaugte und durch Auswaschen von Chlorammonium befreite Masse konnte nur aus viel Eisessig oder Benzoësäureäthylester, am besten aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Die aus Letzterem erhaltenen krystallinischen Flocken wurden mit absolutem Alkohol gut gewaschen. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 400°. Der Analyse zu Folge:

¹⁾ Diese Berichte 22, 3207.

²⁾ Diese Berichte 23, 1058.

³⁾ Diese Berichte 27, 2161.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 2416.

0.0922 g Sbst.: 0.2142 g CO₂, 0.0431 g H₂O. — 0.1988 g Sbst.: 0.4638 g CO₂, 0.0898 g. — 0.1119 g Sbst.: 0.0838 g BaSO₄. — 0.1418 g Sbst.: 0.1112 g Ba SO₄.

C₁₆H₁₄SO₄. Ber. C 63.58, H 4.64, S 10.59.
Gef. » 63.36, 63.63, » 5.19, 5.02, » 10.96, 10.77,

liegt also

Benzylsulfid-*p*-dicarbonsäure, S(CH₂.C₆H₄.CO₂H)₂,
vor.

2. Kaliumsulfhydrat.

Man löse 3 g *p*-Cyanbenzylchlorid in 10 ccm absolutem Alkohol und füge 7 ccm (statt der berechneten 6) 3.2-fach normaler alkoholischer Kalilauge hinzu, die man zuvor mit Schwefelwasserstoff vollständig abgesättigt hat. Es tritt sofort Abscheidung von Chlorkalium ein, während sich die überstehende Flüssigkeit röthlich färbt. Nach zweistündigem Stehen oder kurzem schwachem Erwärmen verjage man den Alkohol und ersetze den Rückstand mit heissem Wasser, wobei sich ein röthlich-braunes Oel absetzt, das nach zwölfstündigem Stehen zu gelben, grossblättrigen Krystallen erstarrt. Aus wenig verdünntem Alkohol liefern sie gelblich gefärbte Blättchen vom Schmp. 114.5°. Ausbeute 2.5 g. Die Substanz ist

p-Cyanbenzylsulfid, S(CH₂.C₆H₄.CN)₂.

0.1077 g Sbst.: 0.2881 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 0.1582 g BaSO₄. — 0.1114 g Sbst.: 10.5 ccm N (17°, 755.5 mm). — 0.1507 g Sbst.: 14 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₆H₁₂SN₂. Ber. C 72.73, H 4.54, S 12.12, N 10.61.
Gef. » 72.95, » 4.90, » 12.17, » 10.87, 10.80.

Ein Versuch, das vorliegende Nitril mittels alkoholischer Kalilauge zu der vorher beschriebenen Dicarbonsäure zu verseifen, gab nur ein amorphes Product.

3. Kupfernitrat.

Die schon von P. Reinglass (l. c.) benutzte Methode der Darstellung des *p*-Cyanbenzaldehyds habe ich zur Erhöhung der Ausbeute wie folgt modificirt:

Man löse 25 g Kupfernitrat in 200 ccm Wasser, gebe hierzu 10 g *p*-Cyanbenzylchlorid und erhalte das Ganze 40 Stunden lang im Sieden; alsdann sind keine Oeltropfen mehr in der Lösung vorhanden und hat die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Farbe angenommen. Beim Erkalten scheiden sich blendend-weiße Nadelchen ab, die aber, trotz ihres einheitlichen Aussehens, keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen und sich als ein Gemisch von Aldehyd und Säure erweisen. Die feste Masse werde daher mit verdünnter Sodalösung schwach erwärmt und dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinter-

bleiben lange Prismen von *p*-Cyanbenzaldehyd, deren Schmelzpunkt bei 100° liegt. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und können aus etwa 30-procentigem Alkohol umkrystallisirt werden. Ausbeute 70 pCt.

a) p-Cyanbenzaldehyd, Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid.

Zur Darstellung der *p*-Cyanzimmtsäure kocht man 3 g Cyanbenzaldehyd mit 4 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang und giesst dann das heisse Reaktionsgemisch in ca. 50 ccm Wasser, wobei sich ein gelbbraunes Pulver abscheidet. Dies wird mit Wasserdampf von Cyanbenzaldehyd befreit und aus Eisessig oder sehr viel heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wobei man sternförmig gruppirte, lange Prismen erhält, die bei 248—249° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen.

Die Substanz krystallisirt aus Alkohol, Eisessig, Chloroform, Ligroin und Benzol in kurzen, breiten Prismen. Wie die Analyse zeigt, ist sie:

p-Cyanzimmtsäure, $\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$.

0.1186 g Sbst.: 0.3003 g CO_2 , 0.0495 g H_2O . — 0.1436 g Sbst.: 10.1 ccm N (25°, 773 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$. Ber. C 69.37, H 4.05, N 8.09.

Gef. » 69.05, » 4.63, » 7.99.

Als man dieselbe Reaction unter Anwendung von Natriumacetat statt Kaliumacetats auszuführen versuchte, erhielt man eine geringe Menge brauner Krystallflocken, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 165° besaßen. Den Reactionen und Analysen zu Folge ist der Körper lediglich durch Wasseranlagerung aus dem Aldehyd entstanden und stellt also offenbar *p*-Aldehydbenzamid dar.

b) Reduction der p-Cyanzimmtsäure.

Man löst $\frac{1}{2}$ g Cyanzimmtsäure in 6 ccm Wasser und einigen Tropfen Natronlauge und fügt allmählich 12 g 5-procentiges Natriumamalgam unter beständigem Umschütteln zu. Aus der Flüssigkeit fällt verdünnte Salzsäure einen weissen Niederschlag, der aus viel Wasser in klären, sechsseitigen Prismen vom Schmp. 135—136° anschiesst und

p-Cyanhydrozimmtsäure, $\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, darstellt.

0.2020 g Sbst.: 0.5048 g CO_2 , 0.0998 g H_2O . — 0.1054 g Sbst.: 0.2638 g CO_2 , 0.0517 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$. Ber. C 68.57, H 5.14.

Gef. » 68.16, 68.26, » 5.48, 5.55.

Durch starke Chlorwasserstoffsäure wird die Cyanverbindung bei 120° verseift zu

p-Hydrozimmtcarbonsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, welche aus Alkohol in Nadelchen anschießt und sich gegen 280° dunkelbraun färbt und zerfällt.

0.1256 g Sbst.: 0.2831 g CO_2 , 0.0592 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 61.85, H 5.16.

Gef. » 61.47, » 5.21.

4. Natracetessigester.

2.3 g Natrium in 50 ccm Alkohol werden mit 13 g Acetessigester und 15 g *p*-Cyanbenzylchlorid vermischt, 1 Stunde stehen gelassen und zur Vervollständigung der Reaction noch 1½ Stunden erhitzt. Der Alkohol wird dann verjagt und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ein Oel abscheidet, das nach dem Erstarren auf Thon abgepresst wird (ca. 13 g).

Das Product schießt aus wenig Alkohol oder Eisessig in feinen Nadeln vom Schmp. 133—134° an und ist

Di-*p*-cyanbenzylacetessigester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN})_2 \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

0.1145 g Sbst.: 0.3082 g CO_2 , 0.0609 g H_2O . — 0.1473 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1558 g Sbst.: 10.9 ccm N (24°, 757 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 73.33, H 5.56, N 7.78.

Gef. » 73.41, » 5.92, » 8.17, 7.82.

5. Natriumcyanessigester

giebt unter analogen Bedingungen als weisse, radialfaserige Krystallmasse vom Schmp. 110.5° den

Di-*p*-cyanbenzylcyanessigester,
 $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN})_2 \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

0.1730 g Sbst.: 0.4649 g CO_2 , 0.0706 g H_2O . — 0.1776 g Sbst.: 19.3 ccm N (11°, 750 mm). — 0.2793 g Sbst.: 30.6 ccm N (22.5°, 755 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 73.47, H 4.96, N 12.24.

Gef. » 73.29, » 4.53, » 12.79, 12.27.

Der Ester wird durch Salzsäure bei 160° verseift, resp. gespalten zu Di-*p*-carboxybenzyllessigsäure, $(\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche aus Eisessig in farblosen, spießigen Prismen vom Schmp. 270 271° anschießt.

0.2015 g Sbst.: 0.4860 g CO_2 , 0.0890 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 65.85, H 4.88.

Gef. » 65.78, » 4.91.

Das zugehörige Silbersalz ergab bei der Analyse:

0.1931 g Sbst.: 0.0957 g Ag.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Ag}_3$. Ber. Ag 50.00. Gef. Ag 50.03.

6. Natriummalonester

setzt sich unter ähnlichen Bedingungen mit *p*-Cyanbenzylchlorid um zu

Di-*p*-cyanbenzylmalonester, $(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$,
der aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 194° anschiesst:

0.1870 g Sbst.: 0.4876 g CO₂, 0.0972 g H₂O. — 0.1566 g Sbst.: 0.4090 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1288 g Sbst.: 8.3 ccm N (26°, 753 mm).

C₂₃H₂₂N₂O₄. Ber. C 70.77, H 5.64, N 7.18.

Gef. » 71.11, 71.23, » 5.77, 5.88, » 7.09.

Durch Verseifung mit Salzsäure geht er in die vorbeschriebene Tricarbonensäure vom Schmp. 270–271° über.

7. Benzol.

Zu 10 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid, das mit etwas Schwefelkohlenstoff überschichtet war, liess man unter stetem Umschütteln eine Lösung von 7 g Cyanbenzylchlorid in 50 ccm trockenem Benzol im Verlaufe einer Stunde langsam zufließen. Nach mehrtägigem Stehen wurde die dunkle Flüssigkeit noch 4 Stunden auf 60° erwärmt, dann mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt und das Ganze in eine grosse Menge Eiswasser gegossen, wobei sich ein gelblich gefärbtes Oel abschied. Hierauf ätherte man aus, dampfte den Aether sammt dem überschüssigen Benzol ab, bis schliesslich eine rothe Flüssigkeit zurückblieb, die zu grossen Krystallen erstarrte. Aus wenig Alkohol schoss der Körper in Prismen vom Schmelzpunkte 50–51° an. Er ist

p-Cyandiphenylmethan, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

0.0971 g Sbst.: 0.3094 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1429 g Sbst.: 8.7 ccm N (22°, 755 mm). — 0.0921 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₄H₁₁N. Ber. C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 86.91, » 5.74, » 7.02, 7.60.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Nitril zu Diphenylmethan-*p*-carbonsäure, HOOC · C₆H₄ · CH₂ · C₆H₅, verseift, welche sich aus wenig Eisessig in grauglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 157–158° abscheidet und auch in Alkohol leicht löslich ist.

0.1341 g Sbst.: 0.3887 g CO₂, 0.0683 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 79.24, H 5.66.

Gef. » 79.06, » 5.66.

8. Toluol.

15 g *p*-Cyanbenzylchlorid in 50 g Toluol werden mit 18 g Chloraluminium 8 Stunden lang geschüttelt, dann 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich mit etwas Salzsäure und viel Wasser versetzt,

worauf sich ein Oel abscheidet, welches man ausäthert, trocknet und im Vacuum fractionirt. Der Antheil 198—199° unter 15 mm Druck (17 g) ist bräunlich, fluorescirt stark violett und besteht aus *p*-Cyanphenyltolylmethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$. Ausbeute: 17 g.

0.1465 g Sbst.: 0.4690 g CO_2 , 0.0840 g H_2O . — 0.2130 g Sbst.: 11.8 ccm N (11°, 753 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 86.89, H 6.28, N 6.76.

Gef. » 87.31, » 6.36, » 6.54.

Die daraus durch Verseifung mit concentrirter Salzsäure bei 150° erhältliche

p-Tolylphenylmethancarbonsäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$,

krystallisirt aus wenig Alkohol in weissen, pilzförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 134—135°.

0.1876 g Sbst.: 0.5474 g CO_2 , 0.1035 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 79.55, H 6.19.

Gef. » 79.58, » 6.13.

9. Ammoniak.

15 g *p*-Cyanbenzylchlorid übergiesse man mit 130 g 10-procentigem alkoholischem Ammoniak, worauf bei starkem Umschütteln innerhalb zweier Stunden Lösung eintritt. Während der nächsten 24 Stunden bleibt die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vollkommen klar; hier-nach setzen sich allmählich sehr schön ausgebildete, wasserklare Prismen an den Wandungen des Gefässes ab. Nach 6—7 Tagen ist die Krystallisation nahezu beendet. Man giesse nun die Mutter-lauge (A) ab, zerreihe und wasche die Krystalle. Aus Alkohol schiessen sie in weissen, scharfkantigen Säulen vom Schmp. 105—106° an. Ausbeute: 4 g.

Hr. Dr. Tietze hatte die Liebenswürdigkeit, die Substanz optisch und krystallographisch zu untersuchen und theilt mir Folgendes mit:

»Der Körper gehört dem triklinen System an. Die Krystalle, aus einer Lösung in Aether gezogen, erreichten eine Grösse von circa 1—2 cm. Sie sind farblos und besitzen starken Glanz.

Die bisher beobachteten Formen sind:

$OP(001)$, $\infty P\bar{\infty}(100)$, $\infty P\infty(010)$, $\infty P\infty(011)$ und „ $P\bar{\infty}(1\bar{0}1)$ “.

Die Krystalle sind tafelförmig nach $OP(001)$ und gestreckt in der Richtung der *a*-Axe. Parallel dem $\infty P\infty(010)$ verläuft eine ausgeprägte Spaltbarkeit.

Zur Ermittlung des Axenverhältnisses bedarf es noch genauerer Winkelmessungen.

Die optischen Verhältnisse sind folgende: Der wahre Winkel der optischen Axen beträgt 69° 39' für Natriumlicht. Bei Immersion im

Methylenjodid ergab sich für die scheinbare Grösse des Axenwinkels um die I. Mittellinie $64^{\circ} 20'$ in Natriumlicht, um die II. Mittellinie für dieselbe Lichtart $99^{\circ} 52'$. Die Doppelbrechung ist so stark, dass ihr Charakter trotz der sehr dünnen Schlicke noch nicht mit voller Sicherheit bestimmt werden konnte.

Der mittlere Brechungsexponent β beträgt für Natriumlicht, aus der Formel $\beta = \frac{n \cdot \sin Ha}{\sin Va}$ berechnet, 1.60233. Dabei ist $n =$ dem Brechungsexponenten des verwandten Methylenjodids für Natriumlicht, Ha gleich dem halben scheinbaren Axenwinkel um die I. Mittellinie für Natriumlicht und $Va =$ dem halben wahren Axenwinkel für Natriumlicht.«

Der Analyse zu Folge ist der Körper

Di-*p*-dicyanbenzylamin, $(CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2NH$.

0.1924 g Sbst.: 0.5501 g CO_2 , 0.0925 g H_2O . — 0.1575 g Sbst.: 0.4483 g CO_2 , 0.0633 g H_2O . — 0.1067 g Sbst.: 0.3402 g CO_2 , 0.0549 g HO_2 . — 0.1930 g Sbst.: 27.8 ccm N (17° , 762 mm).

$C_{16}H_{13}N_3$. Ber. C 77.73, H 5.26, N 17.00.
Gef. » 77.97, 78.19, 77.75, » 5.34, 5.52, 5.09, » 16.77.

1 g Amin wurde mit einigen Cubikcentimetern rauchender Salzsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht und die erhaltene, weisse, krystallinische Masse gut ausgewaschen. Sie konnte nur aus sehr viel kochendem Wasser in sternförmig gruppirtten Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt oberhalb 280° lag. Der erhaltene Körper war in Ammoniak leicht, in den üblichen Lösungsmitteln dagegen kaum löslich. Er ist das Chlorhydrat der Di-*p*-carbonsäure des Dibenzylamins, $HCl, NH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$.

0.1325 g Sbst.: 0.2915 g CO_2 , 0.0626 g H_2O . — 0.1177 g Sbst.: 0.2568 g CO_2 , 0.0596 g H_2O . — 0.2775 g Sbst.: 12.4 ccm N (22° , 756 mm).

$C_{16}H_{16}O_4NCl$. Ber. C 59.72, H 4.97, N 4.35.
Gef. » 60.00, 59.50, » 5.25, 5.62, » 5.04.

Die oben erwähnte Mutterlauge (A) des secundären Amins dampfte sich bis auf etwa 10 ccm ein, worauf sich weisse Krystallnadelchen abschieden. Diese wurden nach dem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sich ein in Alkohol leicht löslicher Theil (unverändertes Cyanbenzylchlorid) von einem etwas schwerer löslichen trennte. Letzterer schoss aus heissem Wasser in langen, sternförmig gruppirtten Nadeln an, welche sich ungefähr zwischen 270 und 280° zersetzten und aus Tri-*p*-tricyanbenzylaminchlorhydrat, $HCl, N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_3$ bestanden:

0.1033 g Sbst.: 0.2744 g CO_2 , 0.1033 g H_2O .

$C_{24}H_{19}N_4Cl$. Ber. C 72.27, H 4.77.
Gef. » 72.46, » 5.13.

p-Cyanbenzalchlorid und Benzol.

10 g Cyanbenzalchlorid in 50 g Benzol wurden mit 12 g Aluminiumchlorid zusammengebracht und nach der ersten, heftigen Einwirkung ungefähr 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten versetzte man das Reactionsproduct mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure und viel Wasser, wonach sich ein braun gefärbtes Oel abschied. Dies wurde mit Aether ausgezogen, der Aether sammt dem Benzol verjagt und als Rückstand ein dickes, dunkles Oel gewonnen, das nach dem Auflösen in warmem Alkohol grosse, gelbliche Prismen vom Schmp. 100⁰ ergab. Es ist mithin das von O. Fischer dargestellte

p-Cyantriphenylmethan, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Ausbeute 8 g. Durch alkoholisches Kali wird es zu der *p*-Carbonsäure vom Schmp. 161–162⁹ verseift.

427. S. Gabriel und J. Colman: Ueber eine Umlagerung der Phtalimidoketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

Wie vor Kurzem (S. 980) gezeigt wurde, kann man

Phtalylglycinester, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$,

durch Natriumäthylat umlagern in

Oxyisocarbostyrylcarbonester, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \quad \text{NH} \\ \text{C}(\text{OH}) : \dot{\text{C}} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$.

Dagegen blieb der Versuch ohne Erfolg, das Benzylphtalimid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches sich vom Phtalylglycinester nur dadurch unterscheidet, dass es statt des Carboxäthyls die Phenylgruppe am Methylen enthält, unter analogen Bedingungen umzuwandeln

in $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \quad \text{NH} \\ \text{C}(\text{OH}) : \dot{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$.

Wir haben jetzt geprüft, ob die gewünschte Reaction eintritt bei solchen Körpern, welche an Stelle des Carboxäthyls einen Säurerest $\text{CO} \cdot \text{R}$, z. B. Acetyl oder Benzoyl, enthalten. Derartige Verbindungen liegen in dem Acetyl- und Phenacyl-Phtalimid vor, welche vor längerer Zeit von C. Goedeckemeyer¹⁾ im hiesigen Laboratorium dargestellt worden sind.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2684.