

Gefäß allmählich mit 106 g Dichloracetylchlorid übergossen. Die erste Zugabe des Chlorids löste eine ziemlich heftige, von theilweiser Verkohlung der Masse begleitete Reaction aus. Als diese vorüber war, wurde der Rest des Chlorids hinzugefügt und das Gemisch dann mehrere Stunden auf den Siedepunkt des Chlorides erhitzt. Hierauf wurde das Product, wie bei dem Monochlorderivat angegeben, weiter behandelt. Es ergaben sich so etwa 40 g einer unter 35 mm Druck zwischen 133—140° siedenden Substanz. Die Ausbeute war mithin besser als im anderen Fall. Durch Fractioniren liess sich die Gesamtmenge in 3 Theile zerlegen; das unter 35 mm Druck bei 140<sup>1)</sup> übergehende Drittel wurde mit folgendem Resultat analysirt:

0.2603 g Subst.: 0.6314 g AgCl.

$C_7H_2O_3Cl$ . Ber. Cl 59.17. Gef. Cl 60.01.

Die Thatsache, dass der Chlorgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, lässt sich wahrscheinlich durch die Gegenwart einer geringen Menge Chloroform erklären. Durch einen unglücklichen Zufall ging der Rest des Analysenmaterials verloren, doch erschien es nicht nothwendig, noch eine neue Substanzprobe darzustellen.

Für den Siedepunkt der Dichloressigsäure unter wechselndem Druck fand ich die folgenden Zahlen:

Siedepunkt der Dichloressigsäure unter verschiedenem Druck.

Druck (in mm)	21	24	36	71	88	142	164
Siedepunkt . .	99°	102.5°	111.5°	125°	129°	140°	144°.

Universitäts-Laborat. Glasgow.

#### 41. E. Knoevenagel: Ueber Nitrile von Oxy- und Amido-Carbonsäuren.

Antwort auf die gleichbenannte Mittheilung von H. Bucherer<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 29. December 1904.)

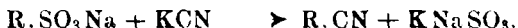
H. Bucherer bespricht in diesen Berichten 37, S. 4510 [1904] mehrere von mir S. 4059 ff.<sup>1)</sup> veröffentlichte Arbeiten in einer Weise, dass dadurch der Anschein erweckt wird, als wäre ich unberechtigter Weise in seine Arbeitsgebiete eingedrungen. Die nachfolgenden Zeilen, die eine geschichtliche Entwicklung der strittigen Arbeitsgebiete

<sup>1)</sup> Im Jahresbericht für 1883 ist auf S. 1032 der Siedepunkt unter 110 mm Druck zu 130° angegeben. Diese Zahl ist zu niedrig und liegt dem Siedepunkt der Säure viel näher als dem des Anhydrids unter gleichem Druck.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 4510 [1904].

bringen, lassen von einer gerechter Weise gegen mich zu erhebenden Beschuldigung nichts erkennen.

Bucherer führt am Eingang der Mittheilung, die zur Begründung seiner Anrechte dienen soll, die ganz allgemein gefasste Reaction des Austausches des Schwefligsäurerestes gegen Cyan in organischen Molekülen an, wofür er die Formel giebt:



Diese Reaction ist schon vor Beginn unserer beiderseitigen Untersuchungen gefunden worden. Sie wurde bekannt durch Merz<sup>1)</sup> im Jahre 1868 oder — wenn man von diesen besonders stehenden Fällen des Austausches aromatisch gebundener Sulfogruppen gegen Cyan absieht — spätestens im Jahre 1896 durch die chemische Fabrik vormals Hofmann & Schoetensack, Gernsheim a. Rh.<sup>2)</sup>, bei der Umsetzung von Benzaldehydbisulfid mit Cyankalium zu Mandelnitril.

Aus diesem im allgemeinen schon gelösten Problem können daher Bucherer's Ansprüche unmöglich abgeleitet werden. Die Probleme müssen folglich von ihren Besonderheiten aus betrachtet werden, wenn man zu einem klaren Bilde über die eventuellen Anrechte gelangen will. Damit komme ich auf die von H. Bucherer speciell beanspruchten Anrechte auf ungestörte Bearbeitung der Nitrile von Oxycarbonsäuren und Amidocarbonsäuren.

Was zuerst die Gewinnung von Nitrilen der Oxycarbonsäuren aus Bisulfidverbindungen betrifft, so ist die Aufgabe,  $\alpha$ -Oxynitrile durch Austausch von Sulfogruppen gegen Cyan darzustellen, schon in dem vorher erwähnten D. R.-P. 85230 gelöst. Freilich sind dort als Ausgangskörper nur Aldehyde (Benzaldehyd) gewählt, die in Bisulfidverbindungen verwandelt und mit Cyanmetallen zu Nitrilen umgesetzt werden. Die einzige Mittheilung von Bucherer auf diesem Gebiete betrifft die Uebertragung dieser Reaction von den Aldehyden auf die Ketone, indem er zeigte, dass Acetonbisulfid und dessen Derivate sich mit Cyanmetallen zu  $\alpha$ -Oxynitrilen und deren Derivaten umsetzen lassen (D. R.-P. 141509 vom 18. Februar 1902, ausgelegt 13. Mai 1903, referirt im Chem. Centralblatt 1903, I, 1244). In den von mir mitgetheilten Abhandlungen (speciell in der mit E. Lange veröffentlichten Arbeit, S. 4059) habe ich eine ganz andere Aufgabe gelöst, nach welcher nicht etwa Bisulfidverbindungen von Aldehyden und Ketonen — in denen also die Anlagerung des Bisulfids an eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung stattfand — mit Cyan-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chem. 1868, 33.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 85230 vom 27. März 1895 (diese Berichte 29, Ref. 252 [1896]).

metallen umgesetzt wurden, sondern ich habe Bisulfitverbindungen, in denen das Bisulfit sich an eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung anlagerte, mit Cyanmetallen umgesetzt. Soviel mir bekannt wurde, ist über eine solche Umsetzung vor meinen Mittheilungen überhaupt nichts veröffentlicht worden. Auf diese von mir gefundene, so wesentlich andere Ziele verfolgende Reaction kann Bucherer den Vorwurf eines Eingriffes in sein Arbeitsgebiet nicht begründen, und zwar um so weniger, als meine Versuche dieser Art älter sind als das D. R.-P. 141509 von Bucherer. (Vergl. über diese Versuche die Arbeiten meiner Schüler E. Speyer, Diss. Heidelberg 1901, und E. Lange, Diss. Heidelberg 1902<sup>1)</sup>.)

Was sodann die Gewinnung von Nitrilen der Amidocarbonsäuren aus den Bisulfit-Additionsproducten der Anhydroformaldehydverbindungen aromatischer Amine betrifft, so stammen die ersten Untersuchungen und Veröffentlichungen hierüber nicht von Bucherer, sondern von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, die im Besitz des D. R.-P. 132621 vom 13. Juli 1901 (ausgelegt 8. Juli 1902) und des französischen Patents 313872 vom 29. August 1901 ist, nach welchem man Phenylglycinnitril und seine Homologen dadurch erhält, dass Anhydroformaldehydverbindungen aromatischer Amine nach ihrer Auflösung in Bisulfiten mit Cyanmetallen umgesetzt werden.

Dieses Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist durch H. Bucherer, der das ältere Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gelegentlich seiner hier besprochenen Reclamation garnicht citirt, auf die Schiff'schen Basen allgemein ausgedehnt, dadurch, dass dieselben in Bisulfiten gelöst und mit Cyanmetallen umgesetzt werden (vergl. Patentanmeldung B 30377 vom 13. November 1901, ausgelegt am 7. September 1903; vergl. auch die Andeutung des wesentlichen Inhalts dieser Anmeldung in der Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie, Jahrgang 1902, Heft 3, S. 70). Aber weder aus der Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie 1902, S. 70, noch aus dem D. R.-P. 132621 und der französischen Patentschrift 313872 ist zu entnehmen, dass dieses Verfahren, mit dem ich mich experimentell in meinen Abhandlungen garnicht befasse<sup>2)</sup>, zu einem wesentlich

<sup>1)</sup> Die Arbeit von E. Lange wurde bereits geraume Zeit vor den von Speyer erhaltenen Resultaten zum Abschluss gebracht und wurde nur durch dazwischenliegenden Militärdienst des Hrn. Lange und andere Hindernisse im Druck verzögert.

<sup>2)</sup> Nur das Benzalanilin hat O. Klucke (S. 4083) in Natriumbisulfit gelöst und alsdann mit Cyankalium umgesetzt, um den unserer Auffassung entgegenstehenden Resultaten Eibner's über das Einwirkungsproduct von Bisulfit auf Benzalanilin (Ann. d. Chem. 316, 108 [1901]) zu begegnen.

besseren sich gestaltet, wenn man die freien Amine mit Aldehydbisulfiten (und nicht Schiff'sche Basen mit Bisulfiten) umsetzt und dann Cyanmetalle auf die erhaltenen Producte einwirken lässt.

Bucherer selbst hat diese Verbesserung — die, wie ich nochmals betone, in der vorhandenen Literatur zur Darstellung von Nitrilen zuvor keinerlei Erwähnung gefunden hat — als ein neues Verfahren in der Patentanmeldung B 33390 (vom 13. November 1901, ausgelegt 14. September 1903) beschrieben und verübelt mir, dass ich — als ich dasselbe Darstellungsverfahren gänzlich unabhängig von ihm und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik fand — dieses Verfahren am 10. Juli 1902 zum Patent anmeldete und nicht, seiner früheren Veröffentlichung wegen, die sich doch nur auf das weniger brauchbare Verfahren mit Schiff'schen Basen bezog, von der Patentanmeldung und Untersuchung des Gegenstandes gänzlich Abstand nahm.

Gewiss ist mir nach meiner Anmeldung vom Patentamt im October 1902 die Mittheilung geworden, dass ein Theil des von mir eingereichten Verfahrens bereits in einer älteren Anmeldung vorliege, von welcher Seite aber diese Anmeldung eingegangen war und wie weit die Rechte dieser Anmeldung reichten, habe ich zunächst nicht erfahren. Niemand, der mit patentrechtlichen Dingen Bescheid weiss, würde darauf hin seine Anmeldung zurückgezogen und die Arbeiten darüber eingestellt haben.

Nach der Auslegung der Anmeldung von Bucherer im November 1903 — nachdem wir also über ein Jahr auf gleichem Gebiete gearbeitet hatten — konnte ich erst ersehen, dass Bucherer's Anmeldungen sich auf die Umsetzung der primären aromatischen Amine mit Formaldehyd-, Acetaldehyd- und aromatischen Aldehyd-Bisulfiten und Cyanmetallen bezog, worauf ich sofort nicht nur diese Theile meiner Anmeldung beim Patentaute zurückzog, sondern auch die Arbeiten darüber einstellte. Darauf bezieht sich die von mir (diese Berichte 37, 4079 [1904]) ausgesprochene Anerkennung seiner (Bucherer's) älteren Anrechte, die er missverständlich ganz allgemein auffasst. Von mir ist sein älteres Anrecht aber ganz ausdrücklich nur für »die von ihm in seinen Patentaumeldungen gekennzeichneten Gebiete« anerkannt. Die über seine Anmeldungen hinausgehenden Theile meiner Patentanmeldung — das ist die Umsetzung secundärer aromatischer und primärer und secundärer fetter Amine mit Aldehydbisulfiten und Cyanmetallen — mit der ich ihm zuvorkam, wie er mir in den weit wichtigeren Theilen der primären aromatischen Amine mit der Patentanmeldung zuvorgekommen ist — habe ich aufrecht erhalten, und über diese gehen begreiflicherweise auch meine Untersuchungen weiter.

Aus dieser Darlegung geht hervor, dass das Bedauern einer Collision nicht nur ausschliesslich auf Bucherer's Seite, sondern auch auf meiner Seite empfunden wird. Es ergibt sich aber auch daraus, dass es für mich unmöglich war — da auch jetzt meine Patentanmeldung sich noch im Vorprüfungsverfahren befindet — mich mit Bucherer über die Arbeiten brieflich oder mündlich zu verständigen.

Auf die Frage Bucherer's, ob er wohl nach seiner Darlegung in den Berichten »seine Kreise nicht mehr gestört sehen würde«, könnte ich mit der gleichen Frage antworten, da sie sich, wie ich hier dargelegt habe, auch auf Theile bezieht, für die ich ihm gegenüber älteres Anrecht geltend machen kann.

Ich bin aber nunmehr, nachdem die rechtlichen Ansprüche durch die Verhandlungen mit dem Kaiserlichen Patentamt klar gelegt sind, gern bereit, mich mit H. Bucherer über die wissenschaftliche Ausarbeitung der betreffenden Gebiete zu verständigen und werde seiner Schüler Arbeiten wegen gegebenen Falles auch von der wissenschaftlichen Bearbeitung mir mehr als ihm zustehender Theile zurücktreten, soweit nicht die Interessen meiner Schüler zu hart berührt werden.

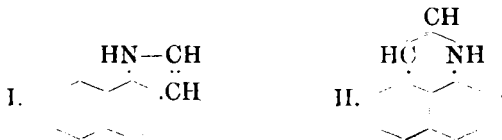
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 42. R. Pschorr und E. Kuhtz: Ueber die Constitution des $\alpha$ -Naphthindols.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Januar 1905.)

Das  $\alpha$ -Naphthindol wurde von Schlieper<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Naphthylhydrazinbrenztraubensäureester dargestellt, eine  $\alpha$ -Naphthindolsulfosäure erhielt Hinsberg<sup>2)</sup> durch Condensation von  $\alpha$ -Naphthylamin mit Glyoxalnatriumbisulfid. In beiden Fällen war die Frage offen geblieben, ob der Ringschluss in *ortho*-Stellung, somit unter Bildung eines Pyrrolringes (I), oder in *peri*-Stellung, unter Bildung eines Pyridinringes (II), erfolgt war.



Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten schien uns im Hinblick auf die Frage nach der Constitution des Morphins von Interesse.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 229.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 110 [1888].