

Zur weiteren Reinigung kocht man mehrmals mit Gasolin aus, verrührt den Rückstand mit ganz wenig, schwach erwärmtem Alkohol, saugt ab, wäscht mit kaltem Alkohol nach, löst hierauf in siedendem Alkohol und fällt, nach dem Filtriren, mit siedendem Wasser. Die Fällung wird wieder mit wenig Alkohol gelinde erwärmt, nicht gelöst, und nach dem Decantiren auf Thon getrocknet. So erhält man ein schön rothes, sandiges Krystallpulver, leicht löslich in den gewöhnlichen Solventien, ausser Wasser; Schmp. 176°. Mit concentrirter Salzsäure tritt intensive Violettfärbung ein. Directer Vergleich mit dem nach v. Pechmann<sup>1)</sup> aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzolchlorid dargestellten Mesoxaldialdehyd-*bis*-Phenylhydrazon ergab die Identität.

0.1729 g Sbst.: 0.4304 g CO<sub>2</sub>, 0.0838 g H<sub>2</sub>O. — 0.1102 g Sbst.: 21.2 ccm N (13°, 709 mm). — 0.1789 g Sbst.: 33.2 ccm N (8°, 713 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 67.67, H 5.26, N 21.05.

Gef. » 67.89, » 5.39, » 21.19, 21.02.

In ätherischer Suspension wird Diisonitrosoaceton durch einen Strom von salpetriger Säure schnell gelöst. Nach ca. 12 Stunden haben sich grosse granatrothe Krystalle ausgeschieden (in einer dem verarbeiteten Oxim gleichen Menge). An der Luft verwittern sie und werden strohgelb. Bei gelindem Erwärmen explodiren sie unter scharfem Knall; beim Uebergiessen schon mit verdünnten, kalten Lösungen von Natron- und Baryt-Lauge, Ammoniak, selbst Cyankalium und Natriumacetat, verpuffen sie mit intensiv gelber, hoher Flamme. Wasser und verdünnte Säuren rufen Gasentwicklung hervor. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt selbst beim Kochen keine bemerkbare Veränderung ein. Das Verhalten erinnert an das des Nitramids.

Die Versuche zur Isolirung des Mesoxaldialdehyds werden fortgesetzt.

**238. Franz Henle:** Salze des Benzamids mit Dicarbonsäuren. (Aus dem chem. Laborat. der K. Akademie der Wissenschaften in München.) (Eingeg. am 17. März 1905; mitgeth. in d. Sitzg. von Hrn. J. Meisenheimer.)

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Benzonitril und Oxalsäure in Aether wurde in geringer Menge ein Körper erhalten, der sich als Benzamid-Oxalat, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, erwies.

Von einigen Säureamiden, wie Harnstoff, Oxamid<sup>2)</sup>, Acetamid<sup>2)</sup>, sind Salze mit Dicarbonsäuren längst dargestellt, nicht aber meines Wissens vom Benzamid.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 3257 [1891].

<sup>2)</sup> Topin, A. ch. (7) **5**, 111 ff [1895].

Ueberraschend ist die Leichtigkeit der Bildung und die Beständigkeit im Vergleich zu mineralsauren Amidsalzen.

**Benzamid-Oxalat**,  $(C_6H_5.CO.NH_2)_2(CO_2H)_2$ . 6 g Benzamid und 6.5 g krystallisirte Oxalsäure, in 25 ccm Wasser heiss gelöst, liefern beim Erkalten (mit 30 ccm Wasser gewaschen) 7.9 g rein weisse Krystallblättchen vom Schmp. 156—157°, aus siedendem Wasser oder Alkohol ohne Veränderung bequem umkrystallisirbar, in Aether unlöslich. Die Oxalsäure lässt sich titriren. Mit Sodalösung erhält man Benzamid.

0.2070 g Sbst.: 0.4367 g  $CO_2$ , 0.0936 g  $H_2O$ . — 0.1754 g Sbst.: 13.6 ccm N (16°, 714 mm). — 0.1433 g Sbst.: 8.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$(C_9H_8O_3N)_2$ . Ber. C 57.83, H 4.82, N 8.43,  $(CO_2H)_2$  27.11.

Gef. » 57.54, » 5.02, » 8.48, » 27.01.

Verwendet man, der Zusammensetzung entsprechend, zur Darstellung 2 Theile Benzamid auf 1 Theil Oxalsäure, so erhält man dasselbe Salz, aber in schlechter Ausbeute bezw. unrein. Ueberschuss an Säure scheint nöthig zu sein.

Ein Gemenge von Benzamid und wasserfreier Oxalsäure schmolz bei ca. 120—125°. Benzamidoxalat lässt sich auch aus Alkohol erhalten.

**Benzamid-Tartrat**,  $(C_6H_5.CO.NH_2)_2[CH(OH).CO_2H]_2$ . 6 g Benzamid und 7.5 g Weinsäure, in 25 ccm absolutem Alkohol heiss gelöst, liefern beim Erkalten (mit 10 ccm absolutem Alkohol gewaschen) 5.8 g rein weisse Krystallblättchen vom Schmp. 137—140°, aus absolutem Alkohol ohne Veränderung bequem umkrystallisirbar. Die Weinsäure lässt sich titriren. Mit Sodalösung erhält man Benzamid.

0.1381 g Sbst.: 0.2804 g  $CO_2$ , 0.0640 g  $H_2O$ . — 0.2334 g Sbst.: 15.7 ccm N (15°, 712 mm). — 0.2072 g Sbst.: 10.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$(C_9H_{10}O_4N)_2$ . Ber. C 55.10, H 5.10, N 7.14,  $[CH(OH)CO_2H]_2$  38.26.

Gef. » 55.37, » 5.15, » 7.19, » 39.09.

(In wässriger Lösung erhält man ein weniger reines Product).

**Benzamid-Succinat**,  $C_6H_5.CO.NH_2.(CH_2.CO_2H)_2$ . 6 g Benzamid und 6 g Bernsteinsäure in 10 ccm absolutem Alkohol heiss gelöst, liefern beim Erkalten (mit 10 ccm absolutem Alkohol gewaschen) 9 g harte, farblose Prismen, Schmp. 126—128°, aus absolutem Alkohol ohne Veränderung umkrystallisirbar. Die Bernsteinsäure lässt sich titriren. Mit Sodalösung erhält man Benzamid. Die Analyse ergibt im Gegensatz zu den obigen Salzen 1 Mol. Amid auf 1 Mol. Säure.

0.1448 g Sbst.: 0.2920 g  $CO_2$ , 0.0728 g  $H_2O$ . — 0.4110 g Sbst.: 22.7 ccm N (17°, 710 mm). — 0.2499 g Sbst.: 20.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$C_{11}H_{13}O_5N$ . Ber. C 55.23, H 5.44, N 5.86,  $(CH_2CO_2H)_2$  49.37.

Gef. » 55.00, » 5.58, » 5.98, » 49.46.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure wurden Benzamidsalze nicht erhalten.

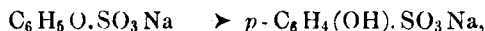
Diphenylamin löst sich in concentrirter, wässriger Oxalsäure beim Erhitzen auf, doch konnte kein Oxalat isolirt werden.

**239. S. Tijnstra Bz.: Ueber die Carboxylierung der Phenole mittels Kohlensäure. 1. Mittheilung: Salicylsäure.**

(Eingegangen am 20. März 1905.)

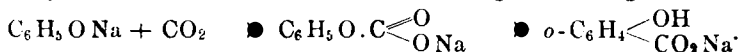
Vor kurzem habe ich, an anderer Stelle, zusammen mit Prof. Lobry de Bruyn, eine kurze Mittheilung<sup>1)</sup> gemacht über den Mechanismus der Salicylsäuresynthese. Fortgesetzte und ausgedehnte Versuche über diesen Gegenstand sind Ursache, dass ich von neuem auf die Frage zurückkommen muss.

Bekanntlich gelang es Kolbe<sup>2)</sup> nicht, die Synthese der Salicylsäure befriedigend zu erklären. Erst als Baumann<sup>3)</sup> gefunden hatte, dass Phenylnatriumsulfat durch Erhitzen übergeht in phenolsulfonsaures Natrium,



und die Ansicht aussprach, die Salicylsäuresynthese könnte wohl analog verlaufen, unter intermediärer Bildung von Phenylnatriumcarbonat, schien man einen grossen Schritt in der Lösung der Frage weiter gekommen zu sein. Das noch unbekannte Phenylnatriumcarbonat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{Na}$ , wurde zuerst in reinem Zustande erhalten von B. Schmitt<sup>4)</sup> durch Leiten eines Kohlensäurestroms über trocknes Phenolnatrium. Die Substanz entwickelt, wenn sie in Berührung mit Wasser gebracht wird, lebhaft Kohlensäure; auf 120—130° in geschlossenem Apparat erhitzt, geht sie quantitativ über in ein Product, das mit Salzsäure Salicylsäure liefert und deshalb von Schmitt für Natriumsalicylat angesehen wurde.

Die bis jetzt gültige Auffassung des Mechanismus der Salicylsäuresynthese nach Schmitt ist also wie folgt wiederzugeben:



<sup>1)</sup> Recueil 23, 385 [1904]

<sup>2)</sup> Kolbe und Lautemann, Ann. d. Chem. 113, 126 [1859]; 115, 201 [1860]; Kolbe, Journ. für prakt. Chem. [2] 10, 95 [1874].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 1910 [1878].

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 405 [1885].