

material verwandt. Bei den tierischen Eiweißkörpern war Betain als Baustein kaum anzunehmen und wurde auch nicht gefunden. Auch Gliadin (Weizen) enthält kein Betain. Zur Gewinnung von Tyrosin und Cystin wurde bei Seide, Federn und Blut das Hydrolysat nach mehrmaligem Verdampfen mit Wasser zum Vertreiben des Chlorwasserstoffs mit Natronlauge neutralisiert, Tyrosin und Cystin abfiltriert, Chlorwasserstoff zur Fällung des Kochsalzes in das Filtrat eingeleitet und das ausgeschiedene Salz abgetrennt. Die Flüssigkeit wurde zum Sirup eingedampft und mit Alkohol versetzt. Es schieden sich in allen Fällen geringe Mengen von Alkalisalzen und Chlorammonium aus, aber kein Betain-hydrochlorid. Seide enthält kein Betain, ebenso wenig Gänsefedern, Barten (Grönlandwal), Blut (Pferd defibriert), Gliadin (Weizen). Die Eiweißkörper der Zuckerrübe sollen demnächst untersucht werden.

Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium.

280. Johannes Scheiber und Max Knothe: Über das Verhalten von Säuredichloriden gegenüber Ammoniak.

[Mitteilung aus dem Labor. für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 29. Juni 1912.)

Bei der Umsetzung von Säuredichloriden mit Ammoniak haben sich in einigen Fällen Abweichungen von der Regel gezeigt, indem statt der erwarteten Produkte (Amidsäure, Diamid oder Imid) Nitrilsäuren resultierten. So hat sich für Phthalylchlorid der Übergang in *o*-Cyanbenzoesäure feststellen lassen¹⁾. Ferner lieferte das eine der beiden *o*-Sulfo-benzoesäuredichloride *o*-Cyanbenzolsulfosäure²⁾. Sehr wahrscheinlich findet eine ähnliche Reaktion auch beim Succinylchlorid statt³⁾.

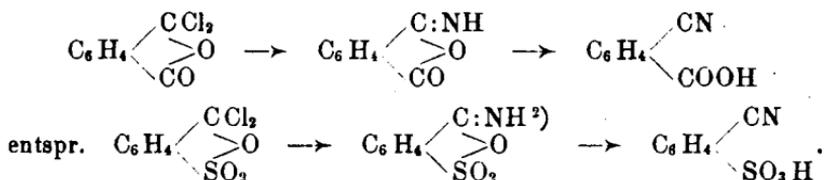
Die übliche Deutung des anscheinend anomalen Vorgangs stammt von Hoogewerff und van Dorp. Sie basiert darauf, daß das betreffende unsymmetrisch gedächte Dichlorid mit Ammoniak zunächst

¹⁾ Kubara, Am. 3, 26 [1881]; Auger, A. ch. [6], 22, 303 [1891]; Bl. [2] 49, 345 [1888]; Allendorff, B. 24, 2347 [1891]; Hoogewerff und van Dorp, R. 11, 84 [1892].

²⁾ List und Stein, B. 31, 1650 [1898]; Remsen, Am. 18, 806 [1896]; 30, 247 ff. [1903].

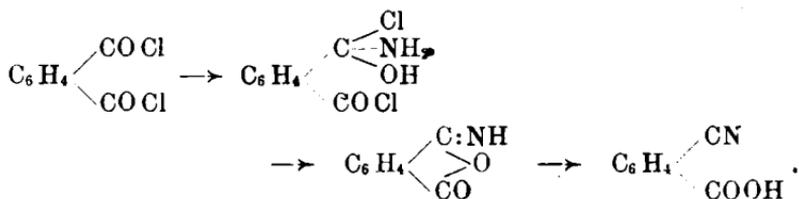
³⁾ Auger, Bl.[2] 49, 345 [1888]; vergl. D. Vorländer, B. 30, 2268 Ann. [1897].

Isoimid liefert, aus dem durch sofortige Umlagerung die Nitrilsäure entstehen soll¹⁾:



Demgemäß wird die Reaktion als Hinweis auf die unsymmetrische Natur des Phthalylchlorids²⁾ wie des betreffenden *o*-Sulfo-benzoesäure-dichlorids³⁾ angesehen.

Dieser Schluß ist unzulässig. Die Entstehung der als Zwischenprodukte experimentell⁴⁾ wahrscheinlich gemachten Isoimide ist nämlich auch unter Annahme symmetrischen Chlorids ohne jede Schwierigkeit erklärbar), wie ein Blick auf das folgende Schema lehrt:



Hiernach wäre lediglich eine räumliche Annäherung der beiden .CO Cl-Gruppen die Vorbedingung für den Eintritt der diskutierten Umsetzung. Tatsächlich hat sich experimentell zeigen lassen, daß die Reaktion nur mit solchen Säuredichloriden eintritt, wo diese Annahme zulässig ist, also mit den Chloriden der durch leichte Anhydrierbarkeit ausgezeichneten Säuren. Wäre die Interpretation von Hoogewerff und van Dorp zutreffend, dann sollten alle derartigen Säuredichloride unsymmetrisch gebaut sein. Hierfür hat sich indes, wie bereits kürzlich schon für das Phthalylchlorid⁵⁾ gezeigt ist, nicht der

¹⁾ R. 11, 89 [1892]; 12, 21 [1893]. Über Beständigkeit von Isoimiden und ihren Derivaten vergl. R. 13, 193 [1894] und 14, 252 [1895]; ferner van der Meulen, R. 15, 282, 323 [1896].

²⁾ List und Stein nehmen Bildung unsymmetrischen Diamids an, was auf das Gleiche herauskommt.

³⁾ Vergl. V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie II, 583 [1902].

⁴⁾ List und Stein, B. 31, 1650 [1898].

⁵⁾ R. 12, 21 [1893].

⁶⁾ Vergl. D. Vorländer, B. 30, 2268 Anm. [1897].

⁷⁾ J. Scheiber, A. 389, 121 [1912].

geringste Anhalt ergeben. Es hat sich im Gegenteil sogar wahrscheinlich machen lassen, daß ein unsymmetrisches Dichlorid andersartig reagieren wird: wenigstens stellt gerade das die *o*-Cyan-benzolsulfosäure liefernde *o*-Sulfo-benzoesäuredichlorid (Schmp. 40°) entgegen der herrschenden Meinung nicht die unsymmetrische, sondern die symmetrische Form dar. Das andere, jetzt als unsymmetrisch anzusehende Chlorid (Schmp. 79°) liefert mit Ammoniak aber keine Spur¹⁾ *o*-Cyan-benzolsulfosäure.

Unsere Untersuchung erstreckt sich vorläufig außer auf Phthalylchlorid auf die Chloride der *cis*-Camphersäure, α -Chlor-*cis*-camphersäure, Chinolinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Ihre Weiterführung ist beabsichtigt. Insbesondere soll das Verhalten aliphatischer und hydroaromatischer Säuredichloride festgestellt werden. Trotzdem die diesbezüglichen Versuche erst in Angriff genommen sind, erschien es aber geboten, die bisherigen Resultate nicht mehr zurückzuhalten, vor allem deshalb, weil das Problem im wesentlichen geklärt sein dürfte. Außerdem hat kürzlich auch J. Bredt²⁾ über analoge Versuche mit verschiedenen Camphersäurechloriden berichtet, woran Schlußfolgerungen geknüpft sind, die nicht unwidersprochen bleiben sollen. Da nämlich *cis-trans*-Campherylchlorid mit Ammoniak lediglich das entsprechende Diamid liefert, soll dieses Chlorid symmetrisch gebaut sein. Das *cis*-Chlorid hingegen soll unsymmetrische Konfiguration besitzen, weil es vorwiegend in Nitrilsäure überginge, sich also ähnlich wie Phthalylchlorid verhielte. Wegen des Fehlens von β -Camphernitrilsäure sollen die beiden Chloratome in das sekundär gebundene Carbonyl des Camphersäureanhydrids substituierend eingetreten sein³⁾. Eine einfache Untersuchung hat indes das Unzutreffende dieser Ansicht sofort ergeben. Die beiden Camphersäuredichloride zeigen nämlich fast identische ultraviolette Absorption, was keinesfalls zutreffen dürfte, wenn der von Bredt angenommene Unterschied wirklich vorhanden wäre. Außerdem ist das Absorptionsvermögen der *cis*-Camphersäure sehr erheblich geringer. Ein Chlorid mit der Konfiguration $\left\{ \begin{array}{l} \text{C Cl}_2 \\ > \text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right.$ wird aber schwächer absorbieren als die zugehörige Säure. Dies ergibt sich außer aus theoretischen⁴⁾ Betrachtungen auch aus den bei *o*-Sulfo-benzoesäure und deren beiden Chloriden festge-

¹⁾ List und Stein, B. 31, 1656 [1898]; Remsen, Am. 30, 247 [1903].

²⁾ B. 45, 1419 [1912]; vergl. auch J. Scheiber und M. Knothe, B. 45, 1551 [1912].

³⁾ l. c. S. 1421. ⁴⁾ Vergl. H. Ley, Farbe und Konstitution, S. 73 ff.

stellten Verhältnissen. Denn hier absorbiert das eine Chlorid (Schmp. 40°) gleichartig, aber stärker als die Säure, während das andere (Schmp. 79°) erheblich durchlässiger ist. Dies kann nur so gedeutet werden, daß das erstere normal, d. h. symmetrisch gebaut ist, das andere aber abnormal, also wahrscheinlich lactoid. Das verschiedene Verhalten der beiden Campherylchloride ist also nicht auf strukturelle Differenzen zurückzuführen, sondern als Folge der jeweiligen räumlichen Position der beiden .CO Cl-Gruppen anzusehen. Nur dann, wenn deren gegenseitige Entfernung eine bestimmte Grenze nicht überschreitet, kann Bildung der Nitrilsäure erfolgen. Anderenfalls kommt es nur zur Entstehung von Diamid, wie bei anderen stets als normal angesehenen Säuredichloriden auch, z. B. bei Iso¹⁾- und Terephthalsäurechlorid²⁾).

Es kann zusammenfassend also gesagt werden, daß die Bildung einer Nitrilsäure durch Umsatz eines Säuredichlorids mit Ammoniak keinen Hinweis auf unsymmetrischen Bau des betreffenden Säurechlorids enthält, sondern nur eine räumliche Näherung der beiden .CO Cl-Gruppen anzeigt. Gleiches gilt auch bei Kombination von .CO Cl mit .SO₂ Cl.

Experimentelles.

A) Versuche mit Phthalylchlorid.

Die Nachprüfung der über den Umsatz von Phthalylchlorid mit Ammoniak vorliegenden Angaben ergab deren Richtigkeit. Insbesondere stimmte die erhaltene *o*-Cyan-benzoesäure mit einem nach der Sandmeyerschen Reaktion bereiteten Präparat durchaus überein.

B) Versuche mit verschiedenen Campherylchloriden.

Da hinsichtlich des Umsatzes mit Ammoniak bereits das Wesentliche mitgeteilt ist³⁾, sind an dieser Stelle weitere Angaben überflüssig. Berichtet sei indes über

Absorptionsmessungen

bei *cis*- und *cis-trans*-Campherylchlorid und *cis*-Camphersäure.

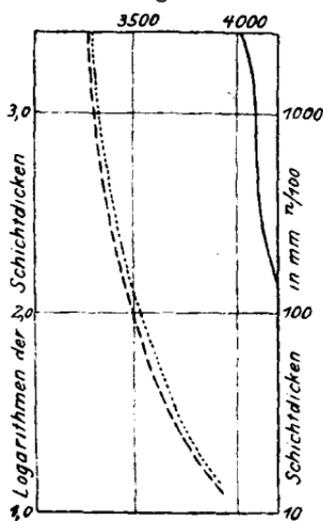
Die zur Untersuchung benutzten Chloride wurden sorgfältigst gereinigt. Beim *cis*-Chlorid geschah dies durch mehrfaches Ausfrieren des An-

¹⁾ Beyer, J. pr. [2] 22, 352 [1890]; Meyer, M. 22, 437 [1901].

²⁾ de la Rue und H. Müller, A. 121, 90 [1862].

³⁾ Bredt, B. 45, 1419 [1912]; Scheiber und Knothe, ebenda S. 1551.

Fig. 1.



— cis-camphers. Natrium i. Wasser.
 - - - cis-Camphorylchlorid i. Äther.
 ···· cis-trans-Camphorylchlorid i. Äther.

fast analog und erheblich stärker als die *cis*-Camphersäure.

C) Versuche mit Chinolinsäurechlorid.

Zwecks Darstellung des noch unbekanntes Chinolinsäurechlorids wurden 1 Tl. Säure und 2 Tle. Phosphorpentachlorid in der Kälte mit einander vermischt, was fast sofortige Verflüssigung der Reaktionsmasse zur Folge hatte. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Umsatz vollendet. Das entstandene Chlorid ließ sich im Vakuum leicht von Phosphoroxychlorid befreien und zeigte nach zweimaliger Destillation den Sdp. 159° bei 19 mm. Es stellt eine fast farblose, dickliche Flüssigkeit dar, welche sich mit Wasser sehr schnell unter Regenerierung von Chinolinsäure umsetzt. Die Ausbeute ist befriedigend.

0.1911 g Sbst.: 0.2649 g AgCl. — 0.2509 g Sbst.: 0.3488 g AgCl.

$C_7H_5O_2NCl_2$. Ber. Cl 34.77. Gef. Cl 34.29, 34.39.

Die symmetrische Natur des Chlorids ergab sich auf chemischem und physikalischem Wege. So konnte festgestellt werden, daß der aus Säurechlorid und Natriummethylat bereitete Dimethylester mit

hydrids und nachfolgende Vakuumdestillation des vom Anhydrid getrennten Produkts¹⁾. Da das *cis-trans*-Chlorid nicht destillierbar ist, wurde es im Vakuum (15 mm) bis auf 70° erhitzt, wobei alles Phosphoroxychlorid entfernt wurde. Ein solches Präparat lieferte bei der Zersetzung mit Wasser reine *cis-trans*-Camphersäure mit dem Schmp. $170-171^{\circ}$.

Die Aufnahme der Absorptionskurven geschah mit der schon früher skizzierten Apparatur²⁾. Die Chloride wurden in Äther gemessen; die *cis*-Camphersäure hingegen in Form des Natriumsalzes in Wasser, da nur so die benötigten Konzentrationen ($\frac{2}{1}$ -normal) zu erzielen waren. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 wiedergegeben: beide Chloride absorbieren

¹⁾ Die beschriebenen Darstellungsmethoden liefern sämtlich Anhydrid enthaltende Produkte. Durch Vakuumdestillation ist aber eine Trennung nicht möglich.

²⁾ B. 44, 2411 Anm. 3 [1911].

einem durch Umsatz von chinolinsäurem Silber mit Jodmethyl bereiteten Präparat identisch ist¹⁾. Der Schmelzpunkt beider betrug 54—55°²⁾ und erfuhr durch Mischung keine Depression. Des weiteren haben die Absorptionsmessungen für Chinolinsäure (in Alkohol, weil in Äther unlöslich), Chinolinsäuredimethylester (in Äther) und Chinolinsäurechlorid (in Äther) eine Übereinstimmung ergeben, die nur durch Strukturanalogie zu erklären ist (Fig. 2).

Die Umsetzung des Chinolinsäurechlorids mit Ammoniak erfolgte durch Eintragen des Chlorids in gekühltes 12-proz. Ammoniak unter Turbinieren. Nach kurzer Zeit war fast alles in Lösung gegangen, worauf abfiltriert wurde. Das Reaktionsprodukt fiel auf Zusatz von Salzsäure in Form eines weißen, krystallinischen Niederschlags aus. Die Reinigung geschah durch Absaugen, Waschen mit Wasser, vorsichtiges Aufnehmen in Soda und Zersetzen der erhaltenen (eventl. filtrierten) Lösung mit gasförmiger schwefliger Säure: weiße Nadelchen vom Schmp. 175—176°. Beim Schmelzen findet Zersetzung (CO₂-Abspaltung) statt. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Chloroform und Petroläther. Aus siedendem Alkohol kann das Produkt nicht umkrystallisiert werden; aus Wasser nur, wenn eine schnell heiß bereitete Lösung sofort gekühlt wird. Beim längeren Erwärmen mit Wasser findet Zersetzung statt, welche zu dem von Philips³⁾ beschriebenen sauren Ammoniumsalz der Chinolinsäure führt (Schmp. 190°).

Die Analysen bestätigten Vorliegen einer Pyridin-nitril-carbonsäure.

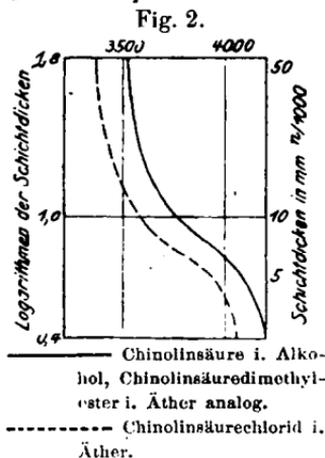
0.1497 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0408 g H₂O. — 0.1313 g Sbst.: 0.2727 g CO₂, 0.0353 g H₂O. — 0.1206 g Sbst.: 19.55 ccm N (14°, 755 mm). — 0.1516 g Sbst.: 24.70 ccm N (14°, 754 mm).

C₇H₄O₂N₂. Ber. C 56.71, H 2.72, N 18.96.
Gef. » 56.55, 56.65, » 3.05, 3.01, » 18.85, 18.92.

¹⁾ Über analoge Feststellungen für Phthalsäureester vergl. man Graebe, B. 16, 861 [1883]; A. 238, 325 [1887]; R. Meyer, B. 28, 1576 [1895]; Meyer und Jugilewitsch, B. 30, 780 [1897].

²⁾ Engler, B. 27, 1788 [1894], sowie H. Meyer, M. 22, 580 [1901] geben als Schmp. 53—54° an.

³⁾ A. 288, 257 [1895].



Hinsichtlich der Stellung der CN- und COOH-Gruppe gab die Überführbarkeit in Nicotinsäure Aufschluß.

1 g Nitrilsäure wurde längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt, das resultierende Produkt (Cyanpyridin) mit konzentrierter Salzsäure verseift, dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit Kupferacetat gefällt. Es entstand ein blaugrünes, feinpulveriges Kupfersalz, das in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefelkupfer und Einengen der mit Tierkohle entfärbten Flüssigkeit schieden sich Krystalle einer bei 231° schmelzenden Säure ab, die leicht als Nicotinsäure erkannt wurde.

Hiernach ist das Umsetzungsprodukt von Chinolinsäurechlorid und Ammoniak Pyridin-(3)-nitril-(2)-carbonsäure.

D) Versuche mit Iso- und Terephthalsäurechlorid.

Bei der Umsetzung von Iso- und Terephthalsäurechlorid mit Ammoniak konnte Bildung der entsprechenden Cyanbenzoesäure nicht festgestellt werden. Die einzigen in quantitativer Ausbente entstehenden Reaktionsprodukte waren die bereits bekannten Diamide der Iso- und Terephthalsäure.

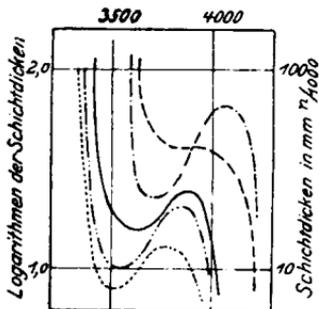
E) Absorptionen von *o*-Toluol-sulfosäure, *o*-Sulfo-benzoesäure und den zugehörigen Chloriden.

Wie ein Blick auf die für *o*-Toluol-sulfosäure und ihr Chlorid festgestellten Absorptionskurven zeigt (Fig. 3), verändert der Übergang von SO_2OH in SO_2Cl den Charakter der Absorption

nicht, sondern wirkt lediglich verstärkend. Dementsprechend war für *o*-Sulfo-benzoesäure und das mit ihr Strukturanaloge ihrer beiden Chloride Ähnliches zu erwarten. Das andersartig gebaute, lactoide Chlorid hingegen ließ abweichende und vor allem schwächere Absorption voraussehen. Da nach der herrschenden Ansicht das sogenannte labile, sehr reaktionsfähige und niedrig schmelzende (Schmp. 40°) *o*-Sulfo-benzoesäurechlorid das unsymmetrische ist, hätte es

also eine Absorption der letzteren Art zeigen sollen. Dies war nicht der Fall. Es absorbiert vielmehr durchaus normal, wie ein Vergleich mit der Säure selbst sofort lehrt. Andererseits zeigt gerade das als

Fig. 3.



- *o*-Toluolsulfos. Natrium i. Wasser.
- *o*-Toluolsulfonchlorid i. Äther.
- *o*-Sulfo-benzoesäure i. Alkohol.
- labiles Chlorid, Schmp. 40°, i. Äther.
- stabiles Chlorid, Schmp. 79°, i. Äther.

normal betrachtete, stabile, hochschmelzende (Schmp. 79°) Chlorid eine Absorption, wie sie für ein lactoid gebautes Produkt erwartet werden mußte. Das Chlorid vom Schmp. 40° ist also symmetrisch, das andere vom Schmp. 79° unsymmetrisch.

Übrigens ergibt sich Analoges auch aus einer vorurteilsfreien Lektüre der über beide Chloride vorliegenden Arbeiten. Insbesondere das Reduktionsergebnis hätte zu vorstehend begründetem Schluß führen sollen. Auffällig erschien auch die Annahme, daß ein lactoid gebautes Chlorid reaktionsfähiger sein sollte als ein normales. Wesentliche Veranlassung zum Festhalten an der bisher vertretenen Ansicht hat wohl die irrtümliche Deutung des Verhaltens beider Chloride gegenüber Ammoniak gegeben.

281. Fritz Ullmann und Dezsö Ürményi: Über Anthrachinon-xanthone.

[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 4. Juli 1912.)

Bei der Fortsetzung der Arbeiten, die F. Ullmann in Gemeinschaft mit M. Sone¹⁾, P. Ochsner²⁾ und E. Knecht³⁾ über Anthrachinon-acridone und Anthrachinon-thioxanthone ausgeführt hat, wollten wir auch die ähnlich konstituierten Anthrachinon-xanthone auf ihre färberischen Eigenschaften prüfen.

Die Herstellung einer derartigen Substanz (Formel IV) bot unerwartete Schwierigkeiten. Zuerst wurde versucht, die als Ausgangsmaterial dienende Anthrachinonyl-1-salicylsäure (Formel III) durch Kondensation von α -Chlor-anthrachinon mit Salicylsäure und deren Abkömmlingen herzustellen. Die Reaktion verlief aber in anderer Richtung, und unter Verwendung von Salicylsäure-methylester entstand z. B. der Anthrachinonyl-1-phenyl-äther. Auch die Versuche, den Anthrachinonyl-1-o-kresyl-äther zu Anthrachinonyl-salicylsäure zu oxydieren, verliefen resultatlos. Endlich fanden wir, daß Chlor-1-anthrachinon (I) sich mit dem Kupfersalz des Salicylaldehyds umsetzt, und schließlich, daß die Kondensation auch erfolgt, wenn man an Stelle des Kupfersalzes den freien Salicylaldehyd bei Gegenwart von Pottasche unter Verwendung von Kupfer als Katalysator in Reaktion bringt. Der nach diesem Verfahren leicht herstellbare Anthrachinonyl-1-salicylaldehyd (II) erwies sich

¹⁾ A. 380, 336 [1911]. ²⁾ A. 381, 1 [1911]. ³⁾ B. 44, 3125 [1911].