

beit des Genannten: »Über das Verhalten der alicyclischen Verbindungen bei der Glykuronsäure-Paarung im Organismus¹⁾. Aus Camphan wurde krystallisierte Borneol-glykuronsäure, $C_{16}H_{26}O_7$, erhalten, die hydrolytisch zu einem Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$, vom Schmp. 199—201° aufgespalten wird. Letzteres gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Campher (Schmp. 176—177°), der analysiert und als Oxim vom Schmp. 114—115° identifiziert wurde. Eigentümlich ist, daß die Hydroxylierung im Organismus an der sekundären Stelle 3 des Camphan-Moleküls stattfindet. Theoretisch ist die Feststellung obiger Tatsachen aus dem Grunde wichtig, weil erst dadurch sicher erwiesen wurde, daß Camphan tatsächlich den Stammkohlenwasserstoff der Campher-Verbindungen darstellt.

Nachdem dies bewiesen und das Camphan leichter zugänglich geworden ist, gewinnt sein weiteres Studium besonderes Interesse. Über eine von mir begonnene Untersuchung über die Substitutionsprodukte des Camphans soll später berichtet werden.

302. Johannes Scheiber: Zur Kenntnis der *o*-Cyanbenzoesäure.

[Mitteilung aus dem Labor. f. ang. Chemie der Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 20. Juli 1912.)

Die *o*-Cyanbenzoesäure ist auf verschiedenen Wegen erhalten worden. So entsteht sie außer durch Umsetzung von Phthalylchlorid mit wäßrigem Ammoniak²⁾ auch aus Anthranilsäure nach der Reaktion von Sandmeyer³⁾. Weiterhin gewann sie Allendorff⁴⁾ durch vorsichtiges Erhitzen von Benzaldoxim-*o*-carbonsäure-anhydrid. Nach Hoogewerff und van Dorp⁵⁾ bildet sich die Säure ferner bei Behandlung von Phthalaminsäure mit Acetylchlorid oder Phosphorox-

¹⁾ Skandin. Arch. f. Physiologie **27**, 197 [1912].

²⁾ Kuhara, Am. **3**, 26 [1881]; Auger, Bl. [2] **49**, 345 [1888]; A. ch. [6] **22**, 303 [1891]; Allendorff, B. **24**, 2347 [1891]; Hoogewerff und van Dorp, R. **11**, 84 [1892]. Als Zwischenprodukt ist Isophthalimid anzunehmen.

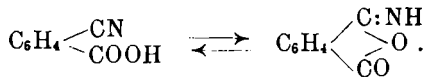
³⁾ B. **18**, 1499 [1885]. Die Firma Th. Schuchardt, Görlitz, hat eine nach Sandmeyer bereitete Säure im Handel, die mit einem Produkt aus Phthalylchlorid und Ammoniak durchaus übereinstimmt. Der Mißerfolg von Tiemann und Müller (B. **19**, 1478 [1886]) ist sehr wahrscheinlich durch Wahl wenig günstiger Arbeitsbedingungen zu erklären.

⁴⁾ B. **24**, 2347 [1891]. ⁵⁾ R. **12**, 21 [1893].

chlorid und nachfolgende Zersetzung des entstandenen Isophthalimidhydrochlorids mit Ammoniak. Neuerdings endlich haben sie Kattwinkel und Wolfenstein¹⁾ durch Oxydation von *o*-Tolunitril mit Persulfat erhalten, sowie Braun und Tcherniak²⁾ durch Behandlung von *o*-Cyanbenzamid mit Natriumhypochlorit. Ein Teil dieser Bildungsweisen läßt hinsichtlich der Natur der Substanz kaum einen Zweifel zu, denn es resultiert tatsächlich eine Säure, welche wohlcharakterisierte Salze und Ester bildet³⁾. Zum Überfluß ist zudem Identität der aus *o*-cyanbenzoesaurem Silber und Jodäthyl⁴⁾, sowie aus Anthranilsäure-äthylester nach Sandmeyer⁵⁾ erhältlichen Produkte festgestellt worden. Nach allem scheint kein Grund vorhanden zu sein, in der Säure etwas anderes als *o*-Cyanbenzoesäure zu sehen.

Nähere Untersuchung der Substanz hat indes gezeigt, daß dem doch nur bedingt zuzustimmen ist. Dies folgt in erster Linie daraus, daß die Dissoziationskonstante erheblich geringer ist, als zu erwarten steht. Denn nach W. Ostwald sollte eine *o*-Cyanbenzoesäure stärker sein als *o*-Chlorbenzoesäure⁶⁾, was aber für die in Rede stehende Substanz nicht zutrifft. Außerdem zeigt die Dissoziationskonstante einen ganz erheblichen Gang, was vermuten läßt, daß die sogen. *o*-Cyanbenzoesäure — wenigstens in Lösung — mit einer schwächer oder gar nicht leitenden Substanz im Gleichgewicht ist⁷⁾. Auffällig ist ferner, daß die Fähigkeit zur Abscheidung von Jod aus Jodid-Jodat-Gemisch selbst hinter derjenigen der schwächeren *m*-Cyanbenzoesäure rangiert. Weiterhin haben die Absorptionsmessungen Unterschiede zwischen *o*- und *m*-Cyanbenzoesäure ergeben, welche sich bei anderen *ortho*- und *meta*-substituierten Benzolcarbonsäuren nicht finden.

Die nächstliegende⁸⁾ Erklärung für alle diese Anomalien ist Annahme eines Gleichgewichtes zwischen *o*-Cyanbenzoesäure und Isophthalimid:



Aber das ist doch nicht ganz ausreichend. Denn alsdann sollten die Absorptionen von Ester und Salz der *o*-Cyanbenzoesäure verschieden von der der freien Säure sein. Dies ist aber nicht der Fall. Auch zeigt sich keine Beeinflussung der Absorption durch Salzsäure-Zusatz, was alsdann zu erwarten wäre. Andererseits aber wieder be-

¹⁾ B. 37, 3226 [1904]. ²⁾ B. 40, 2713 [1907].

³⁾ Hoogewerff und van Dorp, R. 11, 91 ff. [1892].

⁴⁾ Hoogewerff und van Dorp, R. 11, 97 [1892].

⁵⁾ Müller, B. 19, 1498 [1886]. ⁶⁾ Ph. Ch. 3, 258 [1889].

⁷⁾ W. Ostwald, Ph. Ch. 3, 173 [1889].

⁸⁾ Hoogewerff und van Dorp, R. 11, 89 [1892]; 12, 21 [1893].

steht zwischen den Absorptionen von *o*-Cyanbenzoesäure-methylester und Methyl-isophthalimid¹⁾ eine unverkennbare Analogie. Ein Versuch, Methyl-isophthalimid aus *o*-Cyanbenzoesäure durch Methylierung mittels Diazomethans zu erhalten, führte indes lediglich zum *o*-Cyanbenzoesäure-methylester, einer durchaus einheitlichen Substanz²⁾.

Nach allem dürfte das Verhalten der *o*-Cyanbenzoesäure auf eine irgendwie geartete Valenzbeziehung zwischen der Nitril- und Carboxylgruppe hinweisen. Diese Beziehung ist nicht so ausgeprägt, um den Säurecharakter der Substanz zu verwischen, ist aber stark genug, um Analogie mit Isophthalimid selbst noch in den Derivaten der Säure (Ester und Salz) erkennen zu lassen. Mangels einer besseren Schreibweise sind vielleicht Formeln der nachstehenden Art vorzuschlagen:



zwischen denen sich ein Gleichgewichtszustand einstellen wird³⁾. Fähigkeit zur Ionisation käme wohl nur dem Komplex I zu. Neubildung von Ionen wäre deshalb mit einer Gleichgewichtsverschiebung verbunden, die vielleicht einige Zeit beansprucht, wodurch der anomale Verlauf der Jodabscheidung aus Jodid-Jodat-Gemisch erklärbar würde.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß auch der leichte Übergang⁴⁾ der *o*-Cyanbenzoesäure in Phthalimid eine nähere Beziehung zwischen Nitril- und Carboxylgruppe zur Voraussetzung haben dürfte. Denn auffälligerweise findet bei der *o*-Cyanbenzoesäure-sulfosäure eine analoge Umwandlung, die zum Benzoesäure-sulfimid führen würde, nicht statt⁵⁾. Sehr beständig sind auch die Camphernitrilsäuren⁶⁾. Erst durch Ersatz des α -H-Atoms der α -Nitrilsäure durch Chlor

1) Hoogewerff und van Dorp, R. 13, 98 [1894].

2) Beim Hineindestillieren von Diazomethan in eine ätherische Lösung von *o*-Cyanbenzoesäure findet unter lebhafter Stickstoffentwicklung Umsetzung statt. Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt reiner *o*-Cyanbenzoesäure-methylester vom Schmp. 50—51°; das so erhaltene Produkt ist mit einem nach Hoogewerff und van Dorp, R. 11, 96 [1892], aus *o*-cyanbenzoesäure-silber und Jodmethyl gewonnenen Präparat identisch.

3) Ähnliche »Konjugation« zweier Gruppen ist bereits in verschiedenen Fällen wahrscheinlich gemacht worden. Vergl. Hantzsch und Voigt, B. 45, 85 ff. [1912].

4) Die Umwandlung erfolgt glatt beim Schmelzen, was zwischen 180—190° stattfindet.

5) List und Stein, B. 31, 1657 [1898].

6) Beide Säuren schmelzen unzersetzt und gehen erst durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur in Camphersäureimid über.

wird Übergang in das entsprechende Imid erleichtert¹⁾. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß der ungesättigte Charakter der —CN-Gruppe durch die Nachbarstellung des —Cl eine solche Verstärkung erfährt, daß ein Ausgleich durch Ausbildung von Valenzbeziehungen zur —COOH-Gruppe angestrebt wird.

Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt werden.

Experimenteller Teil.

(Gemeinsam mit A. Deutschland.)

A. Leitfähigkeitsmessungen.

Für die bei 25° ausgeführten Messungen konnten leider nur sehr verdünnte Lösungen benutzt werden, weil die *o*-Cyanbenzoesäure sehr schwer in kaltem Wasser löslich ist und wegen der Gefahr einer Verseifung zu Phthalaminsäure jedes Erwärmen vermieden werden mußte. Die erreichbare Genauigkeit genügte indes für den beabsichtigten Zweck.

Die gefundenen Werte für K (= 100 k) nehmen mit zunehmender Verdünnung sehr stark ab. Da fremde Beimengungen, ebenso Verseifung zu Phthalaminsäure als ausgeschlossen gelten können, liegt es nahe, den Gang der Konstanten durch intramolekulare Veränderungen zu erklären.

v	μ	$K(\mu_{\infty}=372)^2$	$K(\mu_{\infty}=354)$
1000	207.2	0.0700	0.0826
2000	237.5	0.0563	0.0683
4000	263.4	0.0429	0.0541

Da nach W. Ostwald *o*-Chlor-benzoesäure für K den Wert 0.132 ($\mu_{\infty} = 356$) besitzt³⁾, so ist sie stärker als *o*-Cyan-benzoesäure. Die entsprechenden Werte für *m*-Chlor-⁴⁾ und *m*-Cyan-benzoesäure⁵⁾ sind $K = 0.0155$ und 0.0199; hier liegen also normale Verhältnisse vor.

B. Verhalten gegen Jodid-Jodat-Gemisch.

Da Zusatz einer schwachen Säure zu einer Lösung von 5 Mol. KJ und 1 Mol. KJO₃ nur allmähliche Abscheidung der äquivalenten Jodmenge zur Folge hat, kann man durch Titration mit Thiosulfat den Prozeß bequem verfolgen. Durch Benutzung der Zeiten als Abszissen, der gebrauchten ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat als Ordinaten kann man dann von den Stärkeverhältnissen der benutzten Säure eine graphische Darstellung gewinnen.

Vergleicht man in der angedeuteten Art mehrere Säuren mit einander, dann müssen sich die Kurven in der gleichen Weise rangieren wie die Dissoziationskonstanten.

¹⁾ Scheiber und Knothe, B. 45, 1551 [1912].

²⁾ Neuer Wert für Säuren mit 16 Atomen. Der alte Wert betrug 354. Ostwald-Luther, Messungen, 3. Aufl. S. 482.

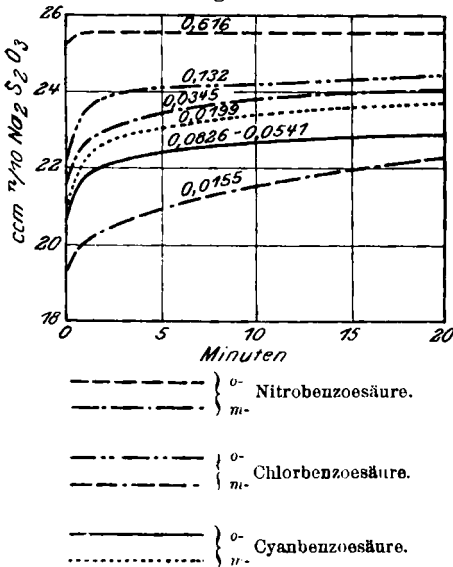
³⁾ Ph. Ch. 3, 255 [1889]. ⁴⁾ Ebenda 255. ⁵⁾ Ebenda 258.

Im Fall normaler Konstitution der *o*-Cyan-benzoesäure hätte deren Zeit-Thiosulfat-Kurve über der für *o*-Chlor-benzoesäure liegen sollen.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Je 25 ccm alkoholischer $\frac{1}{10}$ -Säurelösung wurden auf einmal mit 50 ccm Jodid-Jodat-Gemisch (8.3 g KJ und 2.14 g KJO_3 im Liter enthaltend) versetzt, sofort Stärke zugegeben und das abgeschiedene Jod möglichst schnell mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat entfärbt. Die vom Vermischen der Lösungen bis zum Ende der ersten Titration benötigte Zeit wurde gemessen. Die weiterhin abgeschiedenen Jodmengen wurden dann noch mehrmals titriert und die dazu erforderlichen Mengen Thiosulfat und die Zeiten bestimmt.

Figur 1.



Untersucht wurden *o*- und *m*-Nitro-benzoesäure, *o*- und *m*-Chlorbenzoesäure und *o*- und *m*-Cyan-benzoesäure. Die Ergebnisse finden sich in Fig. 1 in graphischer Darstellung¹⁾. Man sieht, daß mit einziger Ausnahme der *o*-Cyanbenzoesäure alle Säuren in der auf Grund ihrer Stärke zu erwartenden Reihenfolge auftreten.

Die *o*-Cyanbenzoesäure bleibt hingegen nicht nur unter der Kurve der *o*-Chlorbenzoesäure, sondern erreicht noch nicht einmal die der weit schwächeren *m*-Nitrobenzoesäure. Selbst

der Wirkungseffekt der noch schwächeren *m*-Cyanbenzoesäure wird nur im Anfang erzielt; schon nach ganz kurzer Zeit findet erhebliches Zurückbleiben im Jod-Entbindungsvermögen statt. Die *o*-Cyanbenzoesäure zeigt also entschieden ein anomales Verhalten.

C. Absorptionsmessungen.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, daß in den Absorptionen von *o*- und *m*-Cyan-benzoesäure ein erheblicher Unterschied besteht, der z. B. bei *o*- und *m*-Chlor-benzoesäure²⁾ nicht zu beobachten ist.

¹⁾ Die beigesetzten Dissoziationskonstanten sind den Messungen W. Ostwalds, Ph. Ch. 3, 241 ff. [1889] entnommen.

²⁾ Analoge Absorptionen zeigen auch *o*- und *m*-Nitro-benzoesäure, sowie *o*- und *iso*-Phthalsäure.

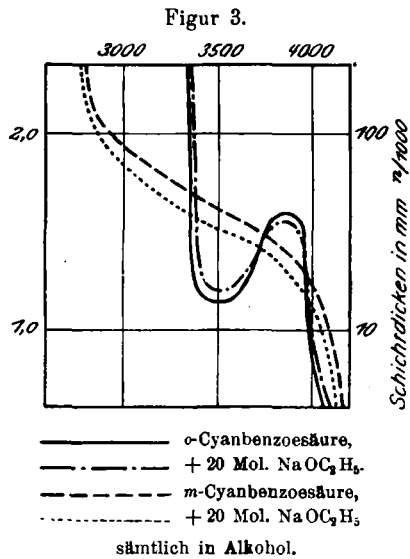
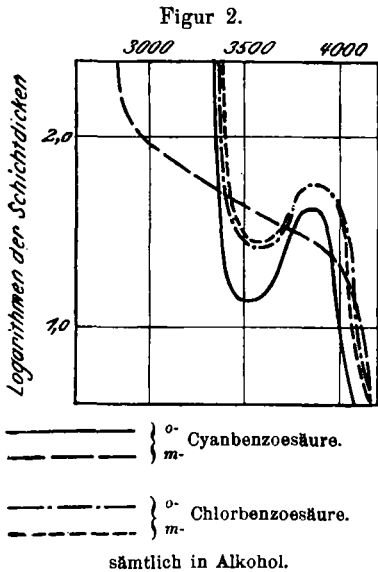
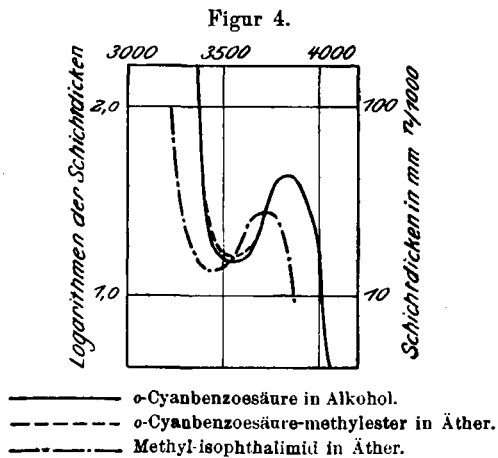


Fig. 3 zeigt die Erhaltung des Unterschieds bei Zusatz von Natriumäthylat. Die Änderungen sind nur geringfügiger Natur. Salzsäure hat selbst bei Anwendung von 50 Äquivalenten keinen Einfluß.

Die Übereinstimmungen in den Absorptionen von o -Cyanbenzoesäure und deren Methylester ergeben sich aus Fig. 4. Gleichzeitig ist die Analogie mit der Absorption von Methyl-isophthalimid zu sehen.

Alle Präparate waren sorgfältig gereinigt. Bezüglich der benutzten Apparatur sei auf frühere Angaben verwiesen¹⁾.



¹⁾ B. 44, 2411, Anm. 3 [1911].