

Ueber die Derivate des Diphenylketipinsäure- dinitrils oder Oxalylbisbenzylecyanürs;

von *J. Volhard* und *F. Henke*.

Aus dem Dinitril der Diphenylketipinsäure, dessen Darstellung und Ueberführung in Pulvinsäure in der Abhandlung über Vulpinsäure beschrieben ist, wurde eine ausserordentlich grosse Zahl von Derivaten erhalten, die mehrentheils gut krystallisiren, schön gefärbt sind, auch die Eigenschaft von Farbstoffen haben, dabei durch ihre Zusammensetzung die Constitution der Vulpinsäurederivate aufzuklären versprochen. Diese Hoffnung und die Schönheit des Materials verlockten uns, die Untersuchung weiter und weiter zu verfolgen, obwohl die Resultate den Erwartungen nur in sehr bescheidenem Maasse entsprachen. Immerhin ist es als ein theoretisch nicht uninteressantes Ergebniss zu erachten, dass Bildung und Verhalten der Körper, die durch Einwirkung von Ammoniak auf das Dinitril und seine Derivate entstehen, sich am einfachsten und ungezwungensten erklären, wenn man die Vulpinsäure mit Spiegel als Hydroxylacton auffasst. Technisch lassen sich die untersuchten Farbstoffe wegen zu geringer Färbekraft nicht verwerten.

Verseifung des Dinitrils.

Die Verseifung lässt sich schrittweise verfolgen; zuerst wird das eine Cyan in Carbonylamid verwandelt, dann entsteht eine Amidocarbonsäure oder ein Amidolacton, zuletzt Pulvinsäure und ihr Dilacton.

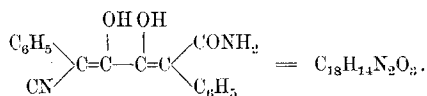
Diphenylketipinsäureamidnitril.

Mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure angerieben geht das Dinitril grösstentheils schon kalt in Lösung, vollständig beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Lösung ist braunroth; nach einstündigem Stehen in das dreifache Volum Wasser gegossen, lässt sie über Nacht wenig eines gelben

Niederschlag fallen, der zum Theil aus unverändertem Dinitril besteht und abfiltrirt wird. Das Filtrat reichlich mit Wasser verdünnt, scheidet beim Stehen das Amidnitril als einen gelben, feinpulvrigen Niederschlag ab (aus 10 g Dinitril 9,5 g), der nach dem Absaugen und Auswaschen wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt wird; es braucht etwa sein 40faches Gewicht kochenden, 96procentigen Weingeist zur Lösung und krystallisirt beim Erkalten in hellgelben Nadeln. Bei 190° fängt es an dunkel zu werden und bei 199—200° schmilzt es unter lebhafter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit.

Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunroth.

Der Körper hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4N_2$; bei 100° verliert er ein Molekül Alkohol; seine Zusammensetzung ist also $C_{18}H_{14}O_3N_2 + C_2H_6O$. In der Constitution kann das Amidnitril von dem Dinitril sich wohl nur durch Umwandlung von CN in CONH₂ unterscheiden:



0,2046 g verloren bei 100° 0,0264 g.

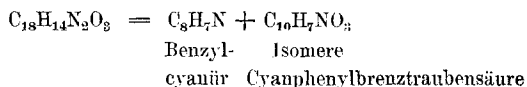
0,2140 g gaben 0,5326 CO₂, entsprechend 0,1452 C und 0,1200 H₂O, entsprechend 0,01336 H.

0,2500 g gaben 18,0 ccm Stickgas bei 18,5° und 751 mm Druck, entsprechend 0,02058 g N.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4N_2$	Gefunden
C_2H_6O	13,07	12,90
C	68,15	67,87
H	5,69	6,24
N	7,98	8,23

Das Amidnitril löst sich in concentrirter Kalilauge schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Kochen entwickelt diese Lösung Ammoniak. Durch anhaltendes Kochen mit Soda-lösung wird das Amidnitril gelöst und zersetzt, mit den Wasserdämpfen entweicht Benzylcyanür, die Lösung färbt sich roth

und scheidet beim Erkalten das sehr charakteristische Natriumsalz der später zu beschreibenden Säure von der Zusammensetzung der Cyanphenylbrenztraubensäure ab, die durch Essigsäure aus der Lösung gefällt wird (Schmelzp. 216 — 218°). Die Zersetzung erfolgt im Sinne der Gleichung:



Diphenylketipinamidnitrilsulfosäure.



Wird die Lösung des Dinitrils in concentrirter Schwefelsäure etwa eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt, so scheidet sie nach dem Erkalten und Verdünnen mit dem vierfachen Volumen Wasser einen höchst feinpulvrigen, schwer abzusaugenden und auszuwaschenden, gelben Niederschlag ab; die von diesem abfiltrirte Lösung giebt bei weiterer Verdünnung keine Ausscheidung mehr und enthält nur Spuren von Ammoniak.

Von dem gelben Körper wurden aus 5 g Dinitril 6,6 g erhalten. Derselbe ist eine Sulfosäure des oben beschriebenen Amidnitrils; in Alkohol und Eisessig kaum, in Wasser schwer löslich. Aus der heissen Lösung des durch Umkrystallisiren gereinigten Baryumsalzes krystallisirt sie beim Erkalten in äusserst feinen, flachen Nadeln, die unter dem Mikroskop durchsichtig und fast farblos erscheinen. Nach dem Absaugen bleibt die Masse dieser Nadeln auf dem Filter als ein zusammenhängendes, glänzendes Blatt von leuchtend gelber Farbe zurück. Die Säure färbt sich gegen 270° dunkel, wird aber auch bei 300° sonst nicht verändert.

Natronsatz. — In kohlensaurem Natron löst sich die Sulfosäure unter Kohlensäureentwicklung; aus der Lösung wird durch Essigsäure nichts gefällt. Auch beim Kochen mit einer Lösung von essigsauerm Natron geht die Säure in Natronsalz über, das aus der erkaltenden gelben Lösung in hell-

gelben Nadeln auskrystallisirt und aus Wasser leicht umzu-
krystallisiren ist. Das Salz enthält zwei Moleküle Krystall-
wasser.

0,3577 g verloren bei 180° 0,0261 und gaben 0,0566 Na_2SO_4 , ent-
sprechend 0,01835 Na.

0,2569 g gaben 0,1375 BaSO_4 , entsprechend 0,0189 S.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$	
H_2O	7,39	7,30
Na	5,19	5,11
S	7,22	7,36

Baryumsalz. — Kalkwasser nimmt die Säure leicht auf
unter Verschwinden der alkalischen Reaction; die neutrale
Lösung auf die Hälfte eingedampft und mit Chlorbaryum ver-
setzt scheidet beim Erkalten ein Baryumsalz in sehr feinen,
hellgelben Nadeln aus, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. In
viel kochendem Wasser gelöst, krystallisirt das Baryumsalz bei
sehr langsamer Abkühlung in derben, kleinen, vielfach strahlen-
förmig vereinigten Prismen von dunkelschwefelgelber Farbe.
Es enthält drei Moleküle Krystallwasser.

0,3334 g verloren bei 100° 0,0195 g und gaben 0,0772 BaSO_4 , ent-
sprechend 0,0454 Ba.

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$	
H_2O	5,62	5,85
Ba	14,32	13,62

Beim Erwärmen mit einem Ueberschusse von kohlen-
saurem Natron zerfällt die Säure unter Bildung der schon
erwähnten isomeren Cyanphenylbrenztraubensäure; die gleiche
Zersetzung bewirkt Ammoniak.

Die Lösung der Sulfosäure in überschüssigem kohlen-
saurem Natron nimmt beim Kochen eine rothe Farbe an; nach
längerem Kochen scheidet sie beim Erkalten das charakte-
ristische Natronsalz der schon erwähnten mit Cyanphenylbrenz-
traubensäure isomeren Säure ab.

Pulvinaminsäure.

Ein Diamid wurde bei der Verseifung des Dinitrils nicht beobachtet, dagegen entsteht, wenn auch nur in geringer Menge, dieselbe Aminsäure, die Spiegel aus Pulvinsäuredilacton und Ammoniak dargestellt und Schenck¹⁾ genauer untersucht hat. Man kann sie aus der rohen Sulfosäure durch Aether ausziehen. Sehr leicht geht das oben beschriebene Amidnitril beim Kochen mit Salzsäure in diese Aminsäure über. Das Amidnitril wurde in Antheilen von etwa 10 g mit je 250 cem Salzsäure von 1,1 spec. Gew. etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht; ohne in Lösung zu gehen verwandelt es sich rasch in ein gelbes Krystallpulver, das heftiges Stossen veranlasst. Aus 32,5 g Amidnitril wurden 30 g Aminsäure erhalten. Das gelbe Pulver wird abgesaugt und zur Reinigung kalt in kohlen-saurem Natron aufgenommen, wobei nur sehr wenig ungelöst bleibt. Durch Kohlensäure fällt man die Säure aus der alkalischen Lösung wieder aus; die davon abfiltrirte Flüssigkeit lässt mit Essigsäure noch etwas Aminsäure fallen.

Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in dem sie sehr schwer löslich ist, schmilzt die Säure bei 225—227°. Spiegel giebt den Schmelzpunkt zu 220° an; wir fanden jedoch, dass auch die nach Spiegel bereitete Aminsäure bei 220° zwar etwas zu sintern anfängt, aber wie die unsrige erst bei 225—227° schmilzt.

Die Identität unserer Säure mit Pulvinaminsäure wurde durch die Analyse einiger Salze, sowie durch Ueberführung in Pulvinsäure oder deren Dilacton festgestellt.

Das Silbersalz der Aminsäure wird durch Methyljodür sehr leicht in den Methylester verwandelt; es wurde mit einem grossen Ueberschuss von Jodür ohne sonstiges Lösungsmittel am Rückflusskühler kurze Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Nach dem Abdestilliren des Methyljodürs wurde der Rückstand mit Chloroform ausgekocht. Der beim Verdunsten des Chloro-

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

forms hinterbleibende Ester krystallisirt aus Methylalkohol in fast farblosen compacten Krystallen vom Schmelzp. 216—217°.

0,2471 g gaben 0,6397 CO₂, entsprechend 0,1745 C und 0,1128 H₂O, entsprechend 0,0125 H,

0,2858 g gaben 11,8 ccm feuchtes Stickgas bei 20,6° und 763 mm Druck, entsprechend 0,01357 N.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₅ O ₄ N	Gefunden
C	71,01	70,60
H	4,68	5,07
N	4,37	4,75

Wir haben diesen Ester dargestellt in der Absicht, durch seine Verseifung eine der Vulpinsäure isomere Säure zu bekommen, in der das Methyl nicht an den Carboxylrest, sondern als Methoxyl an das tertiäre Kohlenstoffatom gebunden wäre. Es ist uns jedoch nicht gelungen, eine glatte Verseifung des Esters zu bewirken; mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 138° oder in Eisessiglösung mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, bleibt er grösstentheils unverändert und was davon verseift wird, geht in Pulvinsäure über. Auch durch Auflösen in gelinde erwärmter concentrirter Schwefelsäure wird er nicht angegriffen, ebensowenig bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Salze des Dinitrils.

Kaliumsalz. — 5 g Dinitril wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol angerieben und mit einer Lösung von 5 g Kali alkoh. depur. in 50 ccm Alkohol versetzt. Bei gelindem Erwärmen geht das Dinitril in Lösung. Die filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten das Kalisalz in farblosen, anscheinend rhombischen Blättchen ab, die bei der Aufbewahrung allmählich, rascher im Vacuum über Schwefelsäure verwittern und gelb werden. Zur Analyse wurde das Salz zwischen Fliesspapier abgepresst und eine Nacht über Schwefelsäure im Vacuum

stehen gelassen. Es enthält zwei Atome Kalium und zwei Moleküle Krystallalkohol.

0,7611 g verloren bei 120—125° 0,1450 g und gaben 0,2928 K_2SO_4 ,
entsprechend 0,1315 K.

0,3581 g verloren 0,0708 g und gaben 0,1377 K_2SO_4 , entsprechend
0,06186 K.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{18}H_{12}O_2N_2K_2 + 2C_2H_6O$		I.	II.
C_2H_6O	20,16	18,54	19,77
K	17,15	17,28	17,28

Das *Natriumsalz*, ebenso dargestellt, wird in undeutlich krystallinischen Krusten erhalten und verhält sich wie das Kaliumsalz. Mit den Lösungen der Schwermetallsalze geben die Lösungen der beschriebenen Alkalisalze Niederschläge, die auf dem Filter rasch Farbe und Aussehen ändern und nach kurzer Zeit nur mehr aus einem Gemisch von Dicyanür und Hydroxyd zu bestehen scheinen.

Umsetzungen der Alkalisalze mit Alkyljodüren liessen sich nicht bewerkstelligen; es wurde immer nur das unveränderte Dicyanür zurückgebildet.

Verbindung des Dinitrils mit Chlorwasserstoff.

In Berührung mit rauchender Salzsäure verliert das Dinitril allmählich seine amorphe voluminöse Beschaffenheit, und geht in ein dichteres, krystallinisches, heller gefärbtes Pulver über. Unter dem Mikroskop, auch schon mit der Lupe, erkennt man jetzt durchsichtige, sehr lichtgelbe, rechtwinklige Täfelchen. Das so veränderte Dinitril enthält Chlorwasserstoff. Abgesaugt und auf dem Thonteller rasch getrocknet entwickelt es mit concentrirter Schwefelsäure reichlich Chlorwasserstoffgas. Die Verbindung ist jedoch sehr leicht zersetzlich; mit Wasser, Alkohol oder Aether übergossen, oder trocken an der Luft liegend giebt sie alsbald Chlorwasserstoff ab, indem die Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren und sich in ein Pulver verwandeln, das sehr rasch wieder die mehr ins Orange gehende

Farbe des Dinitrils annimmt. Beim Erhitzen der trocknen Substanz beginnt diese Farbenänderung um 130° ; bei etwa 255° werden die Krystalle dunkel und bei 266° , dem Schmelzpunkte des Dicyanürs, schmelzen sie unter Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung. Die Abspaltung des Chlorwasserstoffs erfolgt so rasch, dass man die Verbindung nicht in reinem Zustande zur Analyse bringen kann. Die Bestimmung des Chlorwasserstoffs in Präparaten, die so rasch als möglich abgesaugt und auf dem Thonteller getrocknet worden waren, ergab 8,25 — 8,95 pC. HCl, während sich für ein Molekül HCl auf ein Molekül Dinitril schon 11,25 pC. berechnet.

I. 0,2642 g gaben 0,0930 AgCl.

II. 0,1999 g hatten nach dreistündigem Trocknen bei 100° 0,0175 g verloren.

Acetate des Dinitrils.

Mit Essigsäureanhydrid erwärmt liefert das Dinitril zwei Acetylderivate; enthält das Anhydrid viel Hydrat, so entsteht wesentlich die Monoacetylverbindung, während reines Anhydrid hauptsächlich die Diacetylverbindung bildet. Das Monoderivat wird von kalter Sodalösung aufgelöst, das Diderivat nicht.

Diphenylketipinsäuredinitrildiacetat.

Das Dinitril wurde unter Erwärmen in etwa seinem achtfachen Gewicht Essigsäureanhydrid aufgelöst und noch zehn Minuten am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten krystallisiren die Acetylverbindungen grösstentheils aus. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit Sodalösung angerieben, wieder abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Zum Umkrystallisiren dient am besten Essigsäureanhydrid. Man kann das Diacetat auch aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisiren, es kommt jedoch nur der kleinere Theil desselben wieder heraus; etwas mehr als die Hälfte bleibt in Lösung und lässt sich auch durch Abdampfen aus dieser Lösung nicht wieder gewinnen.

Das Diacetat krystallisirt in graugrünen Nadeln und schmilzt bei 177—179°. Es ist in Wasser und Sodalösung unlöslich.

- I. 0,1649 g gaben 0,4292 CO₂, entsprechend 0,11705 C und 0,0641 H₂O, entsprechend 0,00714 H.
 0,3234 g gaben 20,5 ccm feuchtes Stickgas bei 12,7° und 759,8 mm Druck, entsprechend 0,0243 g N.
 II. 0,2002 g gaben 13,1 ccm feuchtes Stickgas bei 18,8° und 749,8 mm Druck, entsprechend 0,0148 g N.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₂₂ H ₁₆ N ₃ O ₄	I.	II.
C	70,94	70,99	—
H	4,31	4,33	—
N	7,55	7,52	7,39

Durch Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure wird das Diacetat leicht zersetzt unter Bildung von Essigsäure und den Verseifungsproducten des Dinitrils; dies Verhalten diene zur Acetylbestimmung; die Essigsäure wurde abdestillirt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt; der in Lösung gegangene Baryt wurde als Sulfat gewogen.

0,5694 g gaben 0,3578 BaSO₄, entsprechend 23,18 pC. Acetyl; für C₁₈H₁₀N₂O₂ + 2C₂H₃O, berechnet 23,12 pC.

Aus dem Diacetat wird das eine der beiden Acetyle sehr viel leichter abgespalten als das andere. Wird eine Lösung des Diacetates in Eisessig, die nur schwach gefärbt ist, einige Zeit im Kochen erhalten, so färbt sie sich dunkler und beim Erkalten krystallisiren nun nicht mehr die fast farblosen Nadeln des Diacetats, sondern gelbrothe Prismen des Monacetats aus.

Alkoholverbindung des Diacetats. — Wie oben erwähnt, krystallisirt das Diacetat aus seiner Lösung in kochendem Alkohol nur theilweise wieder aus, über die Hälfte bleibt in Verbindung mit Alkohol gelöst. Um diese Alkoholverbindung darzustellen, hält man das Diacetat mit dem 25- bis 30fachen Gewicht absoluten Alkohols während sechs Stunden im Sieden und destillirt darauf etwa die Hälfte des Alkohols ab; beim Erkalten erhält man eine reichliche Krystallisation der Alkohol-

verbindung in fast farblosen Nadeln; aus Toluol schiesst sie in farblosen Prismen an. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt die Verbindung bei $191 - 191,5^{\circ}$ unter lebhafter Gasentwicklung. Bis 140° erleidet sie keinen Gewichtsverlust; bei mehrstündigem Erhitzen auf 155° fängt sie an sich dunkel zu färben und zu sintern.

I. 0,1962 g gaben 0,4948 CO_2 , entsprechend 0,13495 C und 0,0932 H_2O , entsprechend 0,01035 H.

II. 0,1302 g gaben 0,3285 CO_2 , entsprechend 0,0896 C und 0,0623 H_2O , entsprechend 0,0069 H.

0,2852 g gaben 16,8 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 760,5 mm Druck, entsprechend 0,01933 g N.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	68,89	68,77	68,84
H	5,27	5,29	5,33
N	6,71	—	6,80

0,6351 g mit Schwefelsäure zersetzt gaben aus dem Baryumacetat 0,3268 BaSO_4 , entsprechend 18,98 pC. Acetyl, berechnet 20,57 pC.

Durch anhaltendes Kochen mit Eisessig wird die Alkoholverbindung des Diacetats allmählich in Monacetat verwandelt.

Aehnliche Verbindungen wie mit Aethylalkohol bildet das Diacetat mit Methyl- und Amylalkohol. Die *Methylverbindung* krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, glänzenden, fast farblosen Körnern, unter dem Mikroskop sechsseitige Täfelchen; sie beginnt bei 191° zu sintern und schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 196° . Die *Amylverbindung* scheidet sich zuerst ölig ab und krystallisirt langsam in sehr feinen, wenig gefärbten Nadelchen.

Monacetat des Dinitrils.

Zur Darstellung des Monacetats löst man das Dinitril in kochendem Essigsäureanhydrid, giebt etwa $\frac{3}{4}$ vom Gewicht des Anhydrids Eisessig zu und erhält eine halbe Stunde lang im Sieden. Beim Erkalten krystallisirt reines Monacetat in gelbrothen, glänzenden Nadeln. In Wasser ist es ganz unlöslich

und schwer löslich in den übrigen indifferenten Lösungsmitteln. Es fängt bei 200° an zu sintern und schmilzt bei 208—209,5°.

I. 0,2051 g gaben 0,5457 CO₂, entsprechend 0,1488 C und 0,0764 H₂O, entsprechend 0,0085 H.

0,2576 g gaben 18,9 ccm feuchtes Stickgas bei 16,4° und 757,5 mm Druck, entsprechend 0,02199 g N.

II. 0,2859 g gaben 21 ccm feuchtes Stickgas bei 18,4° und 757 mm Druck, entsprechend 0,0242 g N.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	72,69	72,56	—
H	4,25	4,15	—
N	8,51	8,53	8,47

Natriumsalz des Monacetats, C₆H₅.C(CN)=C(OCOCH₃).C(ONa)=C(CN)C₆H₅ + 3H₂O. — Mit einer Lösung von kohlensaurem Natron übergossen färbt sich das Monacetat dunkel-orangeroth; nach dem Abreiben und Erwärmen geht es rasch in Lösung. Aus der rothgelb gefärbten Lösung krystallisirt das Natronsalz beim Erkalten in scharlachrothen Nadeln, die drei Moleküle Wasser enthalten.

I. 0,3694 g verloren bei 120° 0,0485 g und gaben 0,0616 Na₂SO₄, entsprechend 0,01998 Na.

II. 0,3960 g verloren bei 145° unter Bräunung 0,0554 g und gaben 0,0661 Na₂SO₄, entsprechend 0,02144 Na.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₃ O ₃ N ₂ Na + 3H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	13,30	13,13	13,99
Na	5,67	5,41	5,41

Silbersalz. Eine heisse Lösung des Natronsalzes giebt mit salpetersaurem Silber einen rothen, anscheinend nicht krystallinischen Niederschlag von Silbersalz. Dieses ist in Wasser ganz unlöslich, denn das Filtrat ist bei Ueberschuss von Silber vollkommen farblos. Das Salz ist wasserfrei.

0,2405 g hinterliessen 0,0595 Silber, entsprechend 24,74 pC., berechnet für C₂₀H₁₃O₃N₂Ag 24,70 pC.

Methylester. Sowohl das Natrium- als das Silbersalz setzen sich in der Wärme mit Methyljodür um; reiner und reichlicher

erhält man den Ester aus dem Silbersalz. Dieses wurde mit einem grossen Ueberschuss von Methyljodür am Rückflusskühler im Wasserbade digerirt; nach etwa halbstündigem Kochen ist das rothe Silbersalz verschwunden. Das überschüssige Methyljodür wird abdestillirt und der Rückstand mit Chloroform, das den Aether sehr leicht löst, ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der mit einer braunen Schmiere durchtränkt ist; diese lässt sich durch Waschen mit Alkohol entfernen; man krystallisirt dann den Ester aus Eisessig um. Aus 11,7 g Silbersalz wurden 7,1 g Ester erhalten. Der Methylester krystallisirt in glänzenden, gelben Nadeln und schmilzt bei 229—231°.

0,4034 g gaben 27,2 ccm feuchtes Stickgas bei 9,5° und 766 mm Druck, entsprechend 0,03298 g N.

0,2422 g gaben 0,6486 CO₂, entsprechend 0,1769 C und 0,1012 H₂O, entsprechend 0,01129 H.

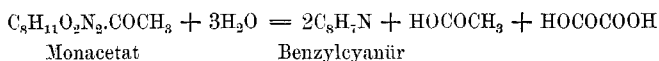
	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₁ H ₁₆ O ₃ N ₂	
C	73,23	73,03
H	4,66	4,65
N	8,26	8,18

Weder das Natrium- noch das Silbersalz geben mit Acetyl- oder Benzoylchlorid auch nur eine Spur von Diacetat oder Acetat-Benzooat, die Umsetzung tritt zwar sofort ein, liefert aber nur unverändertes Monacetat.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Monacetat schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; dabei wird jedoch nur wenig Dinitril zurückgebildet (aus 1 g wurde 0,15 g Dinitril abgeschieden); die Hauptmenge erleidet weitere Veränderung und giebt die gleichen Zersetzungsproducte wie das Dinitril selbst. Ebenso verhält sich das Diacetat, doch bleibt hier etwas mehr Dinitril unverändert: 0,4 g aus 1 g Diacetat.

Alkoholisches Ammoniak erzeugt aus dem Monacetat ein Amid, von dem weiter unten die Rede sein wird. Mit wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohre zwei Stunden lang bei 100°

erhalten, zerfällt das Acetat in Benzylcyanid, Phenylacetamid, Oxalsäure und Oxaminsäure. Aus 4 g Monacetat wurden erhalten 1,75 g Benzylcyanür und 0,5 g Phenylacetamid. Der Umsetzung

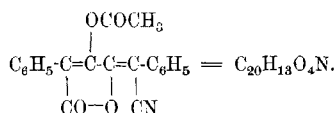


würden 2,84 Benzylcyanür entsprechen; es wurden also 61,6 pC. des in der Verbindung enthaltenen Stickstoffs als Benzylcyanür abgespalten.

Einwirkung von Acetylchlorid auf das Dinitril.

Acetylchlorid löst das Dinitril nur langsam auf; bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Acetylchlorid waren 5 g Dinitril erst nach sechsständigem Kochen in Lösung gegangen. Das Acetylchlorid wurde im Wasserbade verdampft und der Rückstand in heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten krystallisirten zwei verschiedene Körper: gelbrothe, compactere Kryställchen, die in Aether kaum löslich und mit dem oben beschriebenen Monacetat identisch sind. Nachdem dieser Antheil durch Soda entfernt war, blieb ein in Aether leicht löslicher Körper, der aus kochendem Alkohol in feinen canariengelben Nadeln anschießt und bei 141—142° schmilzt. Aus 20 g Dinitril wurde davon nur 1 g erhalten.

Nach der Analyse ist der Körper das Monacetat des Lactons des halbverseiften Dinitrils



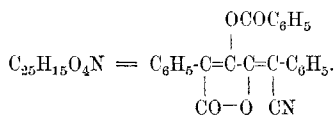
- I. 0,2018 g gaben 0,5344 CO₂, entsprechend 0,1457 C und 0,0699 H₂O, entsprechend 0,00778 H.
- II. 0,1286 g gaben 0,3403 CO₂, entsprechend 0,0928 C und 0,0447 H₂O, entsprechend 0,00497 H.
- 0,2234 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 14,6° und 760,5 mm Druck, entsprechend 0,01048 g N.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_4N$	Gefunden	
		I.	II.
C	72,49	72,21	72,16
H	3,94	3,86	3,87
N	4,24	—	4,69

Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Dinitril.

Mit Benzoylchlorid (20 g) gekocht geht das Dinitril (5 g) rasch in Lösung. Die fast schwarze Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen, anscheinend krystallinischen Masse. Nachdem der Ueberschuss des Benzoylchlorids durch Anreiben mit Alkohol entfernt war, blieb eine gelbe, krystallinische Masse (4,2 g), die sich durch kohlenaures Natron in einen sauren und einen neutralen Körper zerlegen liess. Die Sodalösung ist von rother Farbe und lässt mit Essigsäure ein Benzoat fallen, das aus Alkohol in dunkelorange-rothen Körnern vom Schmelzp. 220—224° anschießt.

Die in Soda unlösliche Benzoylverbindung bildet aus kochendem Alkohol umkrystallisirt einen Filz zarter, langer und sehr schwach gelb gefärbter Nadeln; sie schmilzt bei 168 bis 168,5°. Sie ist in Wasser auch beim Kochen ganz unlöslich. Ihre Zusammensetzung ist der des letzterwähnten Acetats analog:



I. 0,1554 g gaben 0,4331 CO_2 , entsprechend 0,11815 C und 0,0525 H_2O , entsprechend 0,00584 H.

0,2982 g gaben 10 ccm Stickgas bei 19° und 758,5 mm Druck, entsprechend 0,0115 g N.

II. 0,1120 g gaben 0,3132 CO_2 , entsprechend 0,08537 C und 0,0393 H_2O , entsprechend 0,00437 H.

	Berechnet für $C_{25}H_{15}O_4N$	Gefunden	
		I.	II.
C	76,33	76,02	76,23
H	3,82	3,74	3,91
O	3,57	3,86	—

*Einwirkung von Phosphorsuperchlorid oder -oxychlorid
auf das Dinitril.*

Eine Chlorverbindung, die den oben beschriebenen Acetyl- und Benzoyllactonen vollkommen analog ist, wird bei der Einwirkung von Chloriden des Phosphors auf das Dinitril erhalten. Phosphorsuperchlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Chlorwasserstoff auf das Dinitril ein, bequemer aber wendet man Oxychlorid an.

Gut getrocknetes Dinitril (30 g) wird mit einem grossen Ueberschuss von Oxychlorid (120 ccm) am Rückflusskühler gekocht. Unter Entwicklung von Chlorwasserstoff geht das Dinitril in Lösung. In einigen Minuten ist die Reaction beendet, worauf man den grössten Theil des Oxychlorids im Oelbade abdestillirt. Der zurückbleibende schwarze Syrup, in einer Reibschale mit Eis zerrieben, geht in ein braungelbes Pulver über, das man mit Weingeist wäscht. Der Rückstand (23,5 g) wird in Chloroform aufgenommen, das etwas unverändertes Dinitril zurücklässt, während es die Chlorverbindung sehr leicht auflöst. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibende Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt, liefert die Chlorverbindung in graugrünen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt $161-162^{\circ}$. Der Körper ist sehr beständig; man kann ihn mit 70 procentiger Schwefelsäure anhaltend kochen oder mit rauchender Salzsäure auf 133° erhitzen, ohne dass Ammoniumsalz entsteht; der etwas zusammengesinterte Körper zeigt sich nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig in Eigenschaften und Schmelzpunkt unverändert. Der Körper hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_2NCl$.

I. 0,1381 g gaben 0,3529 CO_2 , entsprechend 0,0962 C und 0,0413 H_2O , entsprechend 0,0046 H.

0,2945 g gaben 12 ccm Stickgas bei $19,8^{\circ}$ und 764,2 mm Druck, entsprechend 0,01388 g N.

0,2745 g gaben 0,1281 AgCl, entsprechend 0,03168 Cl.

II. 0,1354 g „ 0,3490 CO_2 , entsprechend 0,09517 C und 0,0406 H_2O , entsprechend 0,0045 H.

0,2481 g gaben 0,1166 AgCl, entsprechend 0,02885 Cl.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}NO_2Cl$	Gefunden	
		I.	II.
C	70,23	69,68	70,39
H	3,26	3,33	3,34
Cl	11,53	11,53	11,62
N	4,56	4,72	—

Die Chlorverbindung ist in Wasser nicht löslich und ohne Reaction auf Pflanzenfarben; auch von kohlensauren Alkalien wird sie nicht aufgenommen; übergiesst man sie aber mit Aethyl- oder Methylalkohol und setzt allmählich alkoholisches Kali zu, so geht sie rasch in Lösung und man kann bei vorsichtigem Zusatz der Lauge eine vollkommen neutrale Lösung erhalten; man braucht dazu für ein Mol.-Gew. der Chlorverbindung sehr nahezu ein Mol.-Gew. Kali.

Die braune alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Kaliumsalz als zähen braunen Syrup, der sich in Wasser mit neutraler Reaction auflöst.

Aus der Lösung des Kaliumsalzes fällt Kohlensäure die Chlorverbindung fast vollständig aus, so dass die Flüssigkeit nahezu farblos wird.

Essigsäure erzeugt eine zuerst ölige Ausscheidung, die aber beim Stehen krystallinisch wird und sich als unveränderte Chlorverbindung erweist.

Beim Kochen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes fällt nahezu die Hälfte, 1,2 g aus 2,5 g, der Chlorverbindung unverändert aus; die andere Hälfte zersetzt sich unter Bildung von Chlorkalium; offenbar entsteht bei der Abspaltung von Chlorkalium eine Säure, welche aus dem Rest des Kaliumsalzes die schwächer saure Chlorverbindung in Freiheit setzt. Säuren erzeugen in der von der Chlorverbindung abfiltrirten Lösung einen harzigen Niederschlag, dessen Einzelbestandtheile nicht isolirt werden konnten.

Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Silber-, Blei- und Zinksalzen voluminöse gelbliche Niederschläge. Mit Chlorbaryum fällt zuerst etwas braunes Harz, danach krystallisirt aus der

schwach gelben Lösung in zu Doppelbüscheln vereinigten Nadeln das *Baryumsalz*.

0,3484 g verloren bei 100° unter beginnender Graufärbung 0,0443 g, bei 134° 0,0659 g, und hinterliessen 0,0824 BaSO₄, entsprechend 0,04846 Ba.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₈ H ₁₁ O ₃ ClN) ₂ Ba, 10H ₂ O	
H ₂ O	18,83	18,91
Ba	14,20	13,91

Der Gewichtsverlust, bei 100° 12,72 pC., entspricht sechs Molekülen Wasser, wofür 12,08 pC. sich berechnen.

Mit alkoholischem Ammoniak bildet die Chlorverbindung eine purpurrothe Lösung, aus der nach dem Erhitzen auf 100° die weiterhin als Isocyanphenylbrenztraubensäureamid beschriebene Verbindung auskrystallisirt.

Durch Erhitzen mit Natriumacetat lässt sich das Chlor aus der Chlorverbindung herausnehmen. 6 g des Chlorids wurden mit 3 g frisch geschmolzenem Acetat und 50 ccm absolutem Alkohol eine Stunde lang auf 134° erhalten. Nach dem Verdampfen des Alkohols blieb ein von Krystallen durchsetztes Oel, aus dem der krystallinische Theil durch Kochen mit Wasser ausgezogen wurde. Die wässrige Auskochung schied beim Erkalten eine rothgelbe krystallinische Säure aus, die in kohlensaurem Natron aufgenommen, durch Essigsäure wieder gefällt, aus verdünntem Alkohol in langen, verfilzten, rothgelben Nadeln krystallisirte; sie ist chlorfrei, sintert bei 190°, schmilzt bei 193—194° und färbt Wolle leuchtend gelb. Die Ausbeute war gering (0,6 g). Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet. Der Stickstoffgehalt entspricht der Formel C₁₈H₁₁O₃N.

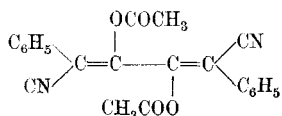
0,2214 g gaben 9,7 ccm Stickgas bei 19,7° und 756,2 mm Druck, entsprechend 0,01111 oder 5,02 pC. N, berechnet 4,86.

Die Formel C₁₈H₁₁O₃N findet ihre Bestätigung und Erklärung in dem Verhalten des Körpers gegen Essigsäureanhydrid. Kocht man die Säure einige Zeit mit Essigsäure-

anhydrid und giesst die Lösung nach dem Abkühlen in Wasser, so fällt ein Körper nieder, der in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Dinitril als Nebenproduct erhaltenen acetylrten Lacton vollständig übereinstimmt.

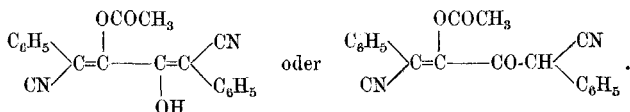
Constitution der Säurederivate des Dinitrils.

Was die Constitution der beschriebenen Säurederivate des Dinitrils anlangt, so kann über die des *Diacetats* kein Zweifel obwalten; da es ausserhalb der Phenyle und der Acetyle keinen Wasserstoff enthält und die Acetyle als Essigsäure leicht abgespalten werden, so ist seine Constitution gegeben durch die Formel



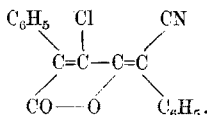
Wie in der verhältnissmässig sehr beständigen *Alkohol-
verbindung des Diacetats* die Elemente des Alkohols gebunden
sind, konnten wir nicht ermitteln. Da dieselbe durch Kochen
mit Eisessig in Monacetat übergeht, so kann das Aethyl
nur an Sauerstoff gebunden sein, die Aufnahme des Alkohols
kann daher kaum anders erfolgen, als dass eine der doppelten
Bindungen durch Anlagerung von OC_2H_5 und H gelöst wird.

Das *Monacetat* bildet Salze und Ester; bei der Zersetzung mit Ammoniak giebt es 61,6 pC. der möglichen Menge von Benzylecyanür; daraus folgt, dass es die beiden Stickstoffatome noch in der Form von Cyan enthält. Seine Constitution entspricht sonach der Formel

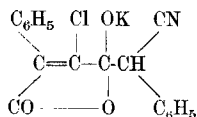


Das Product der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Dinitril ist neutral, in kohlensaurem Natron unlöslich,

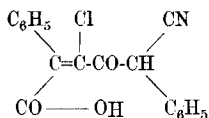
aber löslich in ätzendem Alkali; durch Säuren aus dieser Lösung in Freiheit gesetzt, fällt es zuerst ölig aus, verwandelt sich aber rasch wieder in den ursprünglichen neutralen krystallinischen Körper. Das ist offenbar das Verhalten eines Lactons und führt für die *Chlorverbindung* zu der Formel



Man könnte freilich einwenden, dass eine Salzbildung auch durch Lösung einer doppelten Bindung möglich sei, etwa gemäss der Formel:



Nach dem, was man über das Verhalten der Ketonsäuren weiss, darf man aber voraussetzen, dass die entsprechende Säure, aus dem Salze abgeschieden, ohne Abspaltung von Wasser in die beständige Ketonsäure

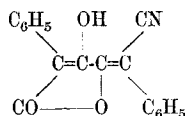


übergehen und erst unter Einwirkung wasserentziehender Mittel ein Lacton bilden würde.

Besonders merkwürdig ist, dass die Säure, obwohl stark genug um Kali vollständig zu neutralisiren, doch durch Kohlensäure aus ihrer Salzlösung ausgeschieden wird. Es ist offenbar die Tendenz zur Wasserabspaltung und Lactonbildung, die diese Leichtzersetzbarkeit des Salzes bedingt.

Die durch Säurechloride entstehenden Derivate des Dinitrils sind höchstwahrscheinlich auch Lactone; der Chlorverbindung analog constituirt, enthalten sie an Stelle des Chlors Säure minus Wasserstoff.

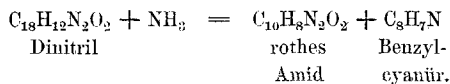
Die Säure, die aus der Chlorverbindung durch Austausch des Chlors gegen Hydroxyl entsteht, würde unter obigen Voraussetzungen zu



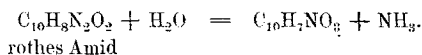
und damit zu einem vollkommenen Analogon der Vulpinsäure, im Sinne der Spiegel'schen Auffassung; sie würde sich von dieser nur dadurch unterscheiden, dass sie statt eines Carboxymethyls (COOCH_3) ein Cyan enthält. Es wurde davon so wenig erhalten, dass sie nicht näher untersucht werden konnte.

Einwirkung von Ammoniak auf das Dinitril.

Durch concentrirtes wässriges Ammoniak bei 100^0 wird das Dinitril vollständig aufgespalten in zwei Moleküle Benzylcyanür und Oxalsäure; alkoholisches Ammoniak bewirkt, wenn concentrirt, schon in der Kälte bei längerem Stehen ebenso vollständige Zersetzung in Benzylcyanür und Oxamid. Ganz ähnlich verhält sich Anilin, das beim Kochen das Dinitril in Benzylcyanür und Oxanilid zerlegt. Verdünntes alkoholisches Ammoniak dagegen bewirkt bei 100^0 eine weniger glatte Umsetzung: nur der kleinere Theil, $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ des Dinitrils, zerfällt in Oxamid und Benzylcyanür; ein grösserer Theil, etwa die Hälfte spaltet nur ein Molekül Benzylcyanür ab und geht in einen leuchtend rothen Körper über von der Zusammensetzung eines *Cyanphenylbrenztraubensäureamids*, gemäss der Gleichung:

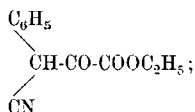


Dieses rothe Amid, wir nennen dasselbe *Isocyanphenylbrenztraubensäureamid*, wird leicht schon durch verdünnte Salzsäure verseift und in eine gelbe Säure von der Zusammensetzung der Cyanphenylbrenztraubensäure übergeführt:



Die nämliche gelbe Säure wird auch aus dem Cyanphenylbrenztraubensäureester, den E. Erlenmeyer jr.²⁾ aus Benzylcyanür und Oxalester dargestellt hat, durch Verseifung mit Salzsäure erhalten; sie bildet mit den Basen gut krystallisirende neutrale Salze, die meist prachtvoll scharlachroth gefärbt sind.

Dem farblosen *Cyanphenylbrenztraubensäureester* von Erlenmeyer jr. kann nach seiner Bildung aus Benzylcyanür und Oxaläther nur die Constitution zukommen, die sein Name anzeigt, nämlich:



man kann nur darüber in Zweifel sein, ob CH-CO etwa in C=C(OH) umgelagert ist, oder ob eine solche Umlagerung erst bei der Salzbildung — der Ester ist in Sodalösung auflöslich — eintritt.

Die durch Salzsäure aus diesem Ester entstehende Säure kann aber nicht wohl Cyanphenylbrenztraubensäure sein; denn

1) liefert ihr Silbersalz mit Aethyljodür einen von dem Cyanphenylbrenztraubensäureester Erlenmeyer's verschiedenen Ester und

2) wird dieser Ester durch Ammoniak in ein mit dem oben erwähnten rothen isomeres gelbes Amid verwandelt, das auch aus den neutralen Pulvinsäureestern entsteht, wenn man diese bei gewöhnlicher Temperatur mit alkoholischem Ammoniak digerirt. Cyan kann aber ein so entstehender Körper unmöglich enthalten.

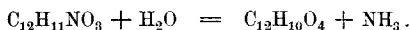
Mithin muss bei der Einwirkung der Salzsäure auf den Cyanphenylbrenztraubensäureester nicht nur das Carboxäthyl verseift, sondern auch das Cyan in Mitleidenschaft gezogen, etwa in Carbonylamid verwandelt werden.

Die Constitution der so entstehenden Säure ergibt sich aus folgenden Thatsachen und Erwägungen.

²⁾ Diese Annalen **271**, 172.

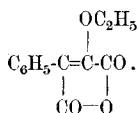
Annalen der Chemie **282**. Bd.

Der Aethylester derselben, der sich von dem gleich zusammengesetzten farblosen Cyanphenylbrenztraubensäureester sofort durch seine schön gelbe Farbe unterscheidet, enthält das Aethyl als Aethoxyl und nicht etwa an Stickstoff gebunden, denn bei der Zersetzung durch Alkali spaltet er kein äthylirtes, sondern gewöhnliches Ammoniak ab, indem er lediglich Imid gegen Sauerstoff austauscht:

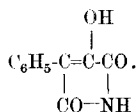


Das Product $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$, in welchem das Aethoxyl noch vorhanden sein muss, giebt seine Natur dadurch zu erkennen, dass es mit den Basen Salze bildet von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{m}_2\text{O}_5$ und dass es beim Erhitzen mit Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod und Aethyljodür in *Phenylbernsteinsäure* übergeht. Der Körper ist demnach das Anhydrid einer phenylirten und äthoxylirten Fumar- oder Maleinsäure.

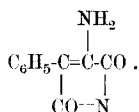
Da diese Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$, wenn sie aus ihren Salzen durch eine Mineralsäure in Freiheit gesetzt wird, von selbst in Anhydrid übergeht, muss man sie als Derivat der Maleinsäure ansehen; das Product $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ist sonach das Anhydrid der *Phenyläthoxymaleinsäure*



Für die sogenannte Cyanphenylbrenztraubensäure ergibt sich hieraus unzweifelhaft die Constitution eines *Phenylhydroxymaleinimids*

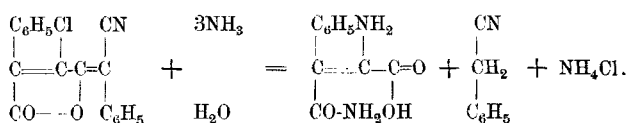


Das aus ihrem Aethyläther entstehende gelbe Amid ist ebenso sicher als *Phenylamidomaleinimid* aufzufassen:

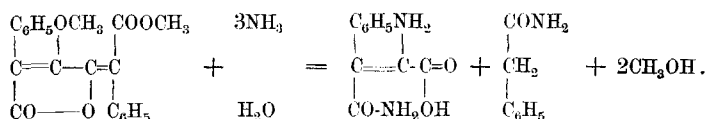


Das nämliche gelbe Amid entsteht auch aus dem Producte der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Diphenylketipinsäuredinitril und, wie schon erwähnt, aus den neutralen Estern der Pulvinsäure. Beide Bildungsweisen erklären sich jetzt ohne Schwierigkeit.

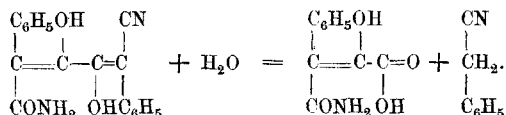
Die Einwirkung des Ammoniaks auf jene Chlorverbindung führt unter Mitwirkung des Wassers in erster Linie zu einer Amidoaminsäure, aus der durch Abspaltung von Wasser das Amidoimid hervorgeht:



Fasst man die Pulvinsäure mit Spiegel als Lacton-carbonsäure auf, so ist die Bildung des gelben Amids aus ihren Estern der Entstehung dieses Amids aus obiger Chlorverbindung vollkommen analog:

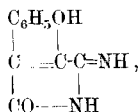


Gleichfalls ganz analog diesen Umsetzungen vollzieht sich die Bildung des Phenylhydroxymaleiminids aus dem Amido-nitril der Diphenylketipinsäure:



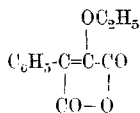
Schwieriger gestaltet sich die Frage nach der Constitution des *rothen Amids*. Cyan kann dasselbe nicht enthalten, sonst müsste bei der Abspaltung der Oxalylgruppe, die durch Ammoniak und Chlorcalcium schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt wird, Benzylcyanür entstehen, was sicher nicht der Fall ist.

Da aber das Amid ausserordentlich leicht in Phenylhydroxymaleinimid übergeht, so muss seine Constitution mit der dieser Säure einige Analogie aufweisen. Aus diesen Erwägungen ergibt sich für das rothe Amid mit grosser Wahrscheinlichkeit die Structurformel

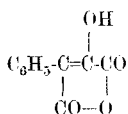


die auch seiner Fähigkeit, Salze zu bilden und seiner Indifferenz gegen salpetrige Säure Rechnung trägt. Sein Uebergang in Phenylhydroxymaleinimid besteht hiernach in einem Austausch von Imid gegen Sauerstoff.

Unsere Versuche, die dem obigen Phenyläthoxymaleinsäureanhydrid



entsprechende Hydroxylverbindung



darzustellen, waren vergeblich, werden aber fortgesetzt; wir erhielten seither statt des gesuchten Hydroxylanhydrids nur dessen Zersetzungsproducte, Phenylbrenztraubensäure und Kohlensäure. Wenn daher eine solche Säure überhaupt existiren kann, so ist sie jedenfalls sehr leicht zersetzlich.

Isocyanphenylbrenztraubensäureamid, C₁₀H₈N₂O₂.

Das Dinitril wurde mit verdünntem alkoholischem Ammoniak (auf 20 g Dinitril 30 ccm bei 0° gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung und 70 ccm absoluter Alkohol) zwei Stunden bei 100° erhitzt. Das erkaltete Rohr enthielt eine braune Flüssigkeit und eine graubraune krystallinische Masse, in der

man rothe Nadeln deutlich unterscheiden konnte. Diese Masse besteht aus Oxamid, unverändertem Dinitril und einem neuen stickstoffhaltigen Körper; die ammoniakalisch-alkoholische Lösung enthält Benzylcyanür und etwas Dinitril, das sich beim Ansäuern ausscheidet. Zur Scheidung der drei festen Bestandtheile wird die krystallinische Masse zuerst etwas mit Alkohol und sodann mit Wasser, dem einige Tropfen Natronlauge zugesetzt sind, so lange ausgewaschen, bis das alkalische Wasser sich kaum mehr färbt; dabei gehen Amid und Dinitril in Lösung, grau gefärbtes Oxamid bleibt zurück.

Dinitril und Amid werden aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure als copiöser, schwer abzusaugender Niederschlag wieder ausgeschieden. Durch sehr häufiges Auskochen mit Wasser kann man das etwas lösliche Amid von dem unlöslichen Dinitril scheiden.

Leichter erhält man die rothe Verbindung aus dem Monacetat des Dinitrils, wenn man dieses mit verdünntem alkoholischen Ammoniak (auf 10 g Acetat 30 ccm gesättigtes alkoholisches Ammoniak und 70 ccm Alkohol) im geschlossenen Rohre eine Stunde lang bei 100° erhält. Die nach dem Erkalten in rothen Nadeln reichlich ausgeschiedene Verbindung wird abfiltrirt und mit verdünnter Natronlauge gelöst, wobei ein wenig Oxamid zurückbleibt; aus der alkalischen Lösung wird der Körper durch Kohlensäure gefällt. Die alkoholisch-ammoniakalische Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten eine braune Schmiere, in der Benzylcyanür und Essigsäure nachgewiesen werden konnte; aus 8 g Acetat wurden erhalten 3,7 g rothes Amid gegen berechnet 4,56, das ist 80 pC. der möglichen Menge.

Das *Amid* krystallisirt in prachtvollen rothen Nadeln und wird von Wasser, Alkohol und den übrigen indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer aufgenommen; es löst sich in Sodalösung, leichter in ätzender Lauge, ohne jedoch deren alkalische Reaction zu beeinflussen und wird aus diesen Lösungen schon durch Kohlensäure vollständig wieder ausgeschieden. Bei 280° zeigt es noch keinen Beginn von Schmelzen oder Sintern.

I. 0,2178 g gaben 28,3 ccm Stickgas bei 18,7° und 751 mm Druck, entsprechend 0,0823 N.

0,1792 g gaben 0,4186 CO₂, entsprechend 0,1141 C und 0,0653 H₂O, entsprechend 0,0726 H.

II. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser:

0,1380 g gaben 17,7 ccm Stickgas bei 14,3° und 761,1 mm Druck, entsprechend 0,0209 N.

0,1055 g gaben 0,2474 CO₂, entsprechend 0,06747 C und 0,0389 H₂O, entsprechend 0,0043 H.

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₂ N ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	63,80	63,39	63,95
H	4,26	4,06	4,10
N	14,94	14,84	15,15

Baryumsalz. Wird das rothe Amid kalt in verdünntem wässrigem Ammoniak gelöst und rasch in eine Lösung von Chlorbaryum filtrirt, so fällt das Baryumsalz als rother krystallinischer Niederschlag aus.

0,3451 g lufttrocken verloren bei 145° 0,0111 g und gaben 0,1260 BaCO₃, entsprechend 0,08766 Ba.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₇ O ₂ N ₂) ₂ Ba.H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	3,40	3,22
Ba	25,91	25,40

Natriumsalz. Die Lösung des rothen Amids in Wasser, dem einige Tropfen Natronlauge zugesetzt sind, in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron filtrirt, lässt das Natronsalz als rothen krystallinischen Niederschlag fallen. In Wasser löst sich das Salz nicht wieder vollständig auf; aus der alkalischen Lösung scheidet sich beim Kochen das Amid wieder aus.

Die Lösung des Amids, in verdünntem wässrigem Ammoniak mit Chlorcalcium versetzt, entfärbte sich über Nacht fast vollständig unter Abscheidung von oxalsaurem Kalk; Benzylcyanür wird bei dieser Zersetzung nicht gebildet, ebensowenig wenn das Amid mit verdünntem Ammoniakwasser im Rohre bei 100° erhitzt wird, wobei ausser Phenylacetamid und Oxalsäure weitere Spaltungsproducte nicht nachgewiesen werden

konnten. Benzylecyanür selbst giebt mit wässrigem Ammoniak bei 100° nur Spuren von Phenylacetamid.

Durch salpetrige Säure wird das rothe Amid nur sehr schwer angegriffen und nicht nach Art der Amide in Hydroxylverbindung verwandelt; die alkalische Lösung gemischt mit zwei Molekülen Nitrit in verdünnte Säure eingetragen, lässt das Amid unverändert fallen. Auf eine Lösung des Amids in Eisessig wirkt Amylnitrit kalt nicht ein; beim Erwärmen entwickelt sich lebhaft Stickoxydgas; nach Zusatz von nahezu fünf Mol.-Gew. Amylnitrit war das rothe Amid in einen schwach gelben, blättrig - krystallinischen Körper verwandelt; dieser krystallisirt aus absolutem Alkohol, in welchem er sehr schwer löslich ist, in langen, durchsichtigen, gelben Tafeln; etwas leichter löst er sich in Eisessig. Er schmilzt bei 246° unter lebhafter Zersetzung. Nach der Analyse ist der Körper ein *Nitroderivat* des *rothen Amids*.

- I. 0,1260 g gaben 0,2345 CO₂, entsprechend 0,06288 C und 0,0365 H₂O, entsprechend 0,00406 H.
 0,2266 g gaben 35 ccm Stickgas bei 17° und 751 mm Druck, entsprechend 0,0403 N.
- II. 0,1154 g gaben 0,2158 CO₂, entsprechend 0,0588 C und 0,0332 H₂O, entsprechend 0,00369 H.
 0,1153 g gaben 17,7 ccm Stickgas bei 15° und 758 mm Druck, entsprechend 0,0207 N.

	Berechnet für C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	51,47	50,72	50,98
H	3,01	3,23	3,20
N	18,07	17,80	17,99

Der Nitrokörper färbt sich am Lichte allmählich dunkel; er giebt die Liebermann'sche Reaction nicht. In stark verdünnter Salzsäure löst er sich beim Kochen auf und beim Erkalten krystallisirt er unverändert wieder aus. Mit Kalkwasser übergossen geht er rasch in Lösung, die gelbe Farbe verschwindet nach wenigen Augenblicken und es beginnt die Abscheidung von oxalsaurem Kalk.

Phenylhydroxymaleinimid.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird das rothe Amid, $C_{10}H_8N_2O_2$, sehr leicht in Phenylhydroxymaleinimid, eine Säure von der Zusammensetzung der Phenylcyanbrenztraubensäure, $C_{10}H_7NO_3$, übergeführt. Zur Darstellung dieser Säure kocht man das rothe Amid mit dem 50—60fachen Gewichte fünf- bis sechsprocentiger Salzsäure am Rückflusskühler bis es ganz oder nahezu ganz gelöst ist; man kann auch das Gemenge von Dinitril und Amid wie es bei der Darstellung des letzteren aus dem Dinitril erhalten wird, ohne weitere Reinigung verwenden; man setzt dann das Kochen fort, bis das ungelöst bleibende rein gelb aussieht. Die Lösung im Heisswassertrichter filtrirt, scheidet beim Erkalten die Säure in reichlicher Menge ab.

Am leichtesten erhält man diese Säure, wenn man die Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dinitril, das Amidnitril oder seine Sulfosäure mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron (Lösung von 1,06 spec. Gew.) längere Zeit kocht. Das beim Erkalten auskrystallisirende Natronsalz wird aus Wasser umkrystallisirt und durch Essigsäure zersetzt.

Das Phenylhydroxymaleinimid krystallisirt in glänzenden, gelben Schuppen, bei rascher Abscheidung hellcitrongelb, bei langsamer Krystallisation dunkler. Schmelzp. $216—218^{\circ}$. In Wasser viel leichter löslich als das Amid, braucht es gleichwohl noch etwa sein 80faches Gewicht kochendes Wasser zur Lösung. In Weingeist ist es leicht löslich. Die weingeistige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid moosgrün.

I. 0,2392 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 16° und 761 mm Druck, entsprechend 0,0180 N.

0,1650 g gaben 0,3818 CO_2 , entsprechend 0,1041 C und 0,0541 H_2O , entsprechend 0,0060 H.

II. 0,2162 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei $12,9^{\circ}$ und 760,5 mm Druck, entsprechend 0,0166 N.

	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	63,49	63,10	—
H	3,71	3,65	—
N	7,43	7,54	7,69

Molekulargewicht:

0,0534 g in 18,30 Naphtalin, Depression 0,102°

0,0722 g „ 18,30 „ „ 0,1305°

Molekulargewicht berechnet 189; gefunden 197,2, 208,1.

Die wässrige Lösung reagirt sauer und zersetzt kohlen-sauren Kalk oder Baryt in der Kälte unter Aufbrausen. Die Salze sind daher leicht darzustellen durch Digeriren der Säure mit Carbonaten unter Erwärmen. Auch die Alkalisalze sind in Wasser schwer löslich und lassen sich leicht umkrystallisiren; sie zeigen keine Reaction auf Pflanzenfarben, die meisten Salze sind von prachtvoll leuchtend rother Farbe. Durch Essig-säure wird die Säure aus ihren Salzlösungen ausgeschieden.

Salze des Phenylhydroxymaleinimids.

Natriumsalz, $C_{10}H_6NO_3Na \cdot 3H_2O$. Mit Sodalösung über-gossen geht die Säure unter Entbindung von Kohlensäure in Lösung und alsbald scheidet sich das Natronsalz als schön rothes Pulver ab; unter dem Mikroskop erkennt man vier-seitige, rhombische Täfelchen, deren spitze Ecken meist ab-gestumpft sind, sodass die Täfelchen sechseitig werden; die Rhomben scheinen horizontale Endflächen zu sein, die auf sehr kurzen Prismen aufsitzen. Nicht selten erscheinen auch dreieckige Tafeln. Aus heissem Wasser krystallisirt das Salz in durchsichtigen Prismen, etwas leuchtender roth als Kali-umdichromat.

I. 0,4297 g verloren bei 140° 0,0866 g und gaben 0,1127 Na_2SO_4 ,
entsprechend 0,0365 Na.

II. 0,4442 g verloren bei 140° 0,0881 g und gaben 0,1196 Na_2SO_4 ,
entsprechend 0,0388 Na.

	Berechnet für $C_{10}H_6NO_3Na \cdot 3H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	20,37	20,15	19,83
Na	8,69	8,50	8,73

Das *Kaliumsalz* bildet etwas heller gefärbte, spitze Nadeln.

Das *Calciumsalz* krystallisirt in purpurrothen Prismen mit sechs Molekülen Wasser, das schon bei 100° vollständig entweicht.

- I. 0,4835 g, lufttrocken, verloren bei 100° 0,0994 g und gaben 0,1215 CaSO_4 , entsprechend 0,0357 Ca.
 II. 0,2682 g verloren bei 100° 0,0541 g und gaben 0,0673 CaSO_4 , entsprechend 0,0198 Ca.

	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Ca}, 6\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	20,61	20,57	20,18
Ca	7,64	7,39	7,38

Das *Baryumsalz* bildet zu Warzen vereinigte, lange Nadeln von dunklem Purpurroth; es enthält ein Molekül Krystallwasser; bei 100° nimmt es an Gewicht kaum ab, bei 150° nur wenig, erst bei 180° verliert es das Wasser vollständig.

- I. 0,2855 g verloren bei 180° 0,0107 g und gaben 0,1054 BaCO_3 , entsprechend 0,0733 Ba.
 II. 0,2682 g gaben 0,0987 BaCO_3 , entsprechend 0,06866 Ba.
 III. 0,3603 g verloren bei 180° 0,0121 g und gaben 0,1578 BaSO_4 , entsprechend 0,0928 Ba.

	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
H_2O	3,39	3,75	—	3,36
Ba	25,81	25,68	25,61	25,75

Bleisalz. Die heisse Lösung des Kalksalzes mit der ebenfalls heissen Lösung der äquivalenten Menge Bleinitrat versetzt, giebt einen zuerst orangefarbigem und klebrigen Niederschlag, der beim Umrühren im nächsten Augenblicke sich in ein zinnoberrothes, hartes, körniges Pulver verwandelt.

- 0,3807 g verloren bei 180° 0,0122 und gaben 0,1917 PbSO_4 , entsprechend 0,1309 Pb.

	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	3,00	3,20
Pb	34,43	34,39

Das *Silbersalz* wird aus der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung durch die berechnete Menge Silbernitrat ausgefällt: ein gelber, amorpher Niederschlag, nach dem Trocknen ein gelbes, sehr elektrisches Pulver. Das Salz ist in Wasser ganz unlöslich, das Filtrat läuft so gut wie farblos von dem Niederschlage ab.

0,2292 g gaben 0,0833 Ag, entsprechend 36,46 pC.

0,2095 g „ 0,0771 Ag, „ 36,80 pC. gegen berechnet
36,34 pC.

Das *Quecksilberoxydsalz* fällt beim Vermischen heisser Lösungen von Kalksalz und Sublimat nicht sofort, aber nach wenigen Augenblicken als ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethylester. Durch Alkohol und Salzsäuregas lässt sich die Säure nicht verestern; aber das Silbersalz, wenn im Dunkeln bereitet und getrocknet, wird durch kochendes Aethyljodür ziemlich rasch zersetzt. Man wendet zweckmässig einen grossen Ueberschuss von Aethyljodür an, aber sonst kein Verdünnungsmittel. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls wird dem Rückstande durch wiederholtes Auskochen mit Chloroform der Ester entzogen; aus 60 g Säure wurden so 49,1 g einmal umkrystallisirter Ester erhalten. Zum Umkrystallisiren nimmt man am besten 50 procentigen Weingeist.

Der Ester krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln von lichtgelber Farbe mit grünlichem, an Uransalze erinnernden Schiller. Er schmilzt bei 128—130°. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wenn man die Krystalle des Esters im Dunkeln in der Reibschale zerreibt, so macht sich ein Leuchten, ähnlich dem des Phosphors bemerklich, das von kurzer Dauer ist und nicht mehr eintritt, wenn die Krystalle zerrieben sind.

I. 0,1867 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 22° und 758 mm Druck, entsprechend 0,01248 N.

0,1425 g gaben 0,3458 CO₂, entsprechend 0,0943 C und 0,0623 H₂O, entsprechend 0,06936 H.

II. 0,2382 g gaben 14 ccm Stickgas bei 23,7° und 759,5 mm Druck, entsprechend 0,0158 N.

0,1490 g gaben 0,3561 CO₂, entsprechend 0,0982 C und 0,0652 H₂O, entsprechend 0,00723 H.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ O ₃ N	Gefunden	
		I.	II.
C	66,34	66,18	65,92
H	5,08	4,87	4,87
N	6,47	6,69	6,63

Dieser Ester hat die gleiche Zusammensetzung, auch nahezu den gleichen Schmelzpunkt, wie der Ester der Phenylcyanbrenztraubensäure, den E. Erlenmeyer jr.³⁾ durch Condensation von Oxaläther mit einem Molekül Benzylecyanür erhalten hat. Die beiden Ester sind gleichwohl von einander verschieden. Der Erlenmeyer'sche Ester ist farblos, giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, wird von Sodalösung leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder abgeschieden; unser Ester dagegen ist entschieden gelb gefärbt, giebt mit Eisenchlorid keine Reaction, wird von Sodalösung nur bei tagelangem Stehen und auch dann nur unvollständig aufgenommen und durch Essigsäure nicht wieder gefällt; Salzsäure fällt aus dieser Lösung eine weisse, gegen 100° schmelzende und stickstofffreie Substanz.

Die Verschiedenheit der beiden Ester ist um so merkwürdiger, als der nach Erlenmeyer's Angaben dargestellte farblose Ester durch Verseifung die nämliche Säure giebt, die aus dem rothen Amid entsteht.

Von der Phenylcyanbrenztraubensäure giebt Erlenmeyer an, dass sie durch Mineralsäuren in der Wärme nicht nur aus ihrem Ester ausgeschieden, sondern auch alsbald weiter zersetzt und, indem das Cyan sich als Kohlensäure abspaltet, in Phenylbrenztraubensäure übergeführt werde; doch könne die Verseifung des Esters auch derart geleitet werden, dass man die Phenylcyanbrenztraubensäure selbst erhalte die bei 213° schmelze und mit Eisenchlorid eine moosgrüne Abscheidung gebe.

³⁾ Diese Annalen **271**, 172.

Die Verseifung des Esters geht sehr gut, wenn man sie möglichst rasch ausführt, deshalb immer nur kleine Mengen anwendet. Je 1 g Ester wurde in 4 ccm kochendem Alkohol gelöst, mit 10 ccm rauchender Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt. Der zuerst ausgefallene Ester geht rasch wieder in Lösung und nach einigen Augenblicken Kochens beginnt die Ausscheidung gelber Krystallblättchen. Man giesst jetzt die Flüssigkeit in ein Becherglas, das in Eiswasser steht und kühlt durch Umrühren rasch ab; es scheidet sich reichlich Säure aus, die man absaugt und aus Wasser umkrystallisirt. So wurden aus 40 g Ester 20,3 g Säure erhalten. Die salzsaure Mutterlauge gab beim Eindampfen 10,5 g Phenylbrenztraubensäure, die Summe dieser Producte entspricht 37,0 g Ester, angewendet 40 g.

Die so erhaltene sogenannte Phenylcyanbrenztraubensäure erwies sich in allen Stücken identisch mit der aus dem Dinitril der Diphenylketipinsäure dargestellten; sie schmilzt wie jene bei 216 — 218° und liefert die gleichen prachtvoll roth gefärbten Salze, von denen die mit Natrium, Baryum, Silber analysirt wurden (die bei jenen Salzen unter 2, 3, 2 aufgeführten Bestimmungen).

Durch Umsetzung des Silbersalzes dieser Säure mit Aethyljodür wurde ein Ester erhalten, der von dem Ausgangsmaterial, dem farblosen Erlenmeyer'schen Ester, sich sofort durch seine prächtige lichtgelbe Farbe unterscheidet und in allen Stücken mit dem oben beschriebenen gelben Ester des Phenylhydroxymaleïnimids vollkommen übereinstimmt, dieselben langen gelben grünstichigen Nadeln vom Schmelzp. 129—130°, deren alkoholische Lösung sich mit Eisenchlorid nicht färbt.

Durch Alkalien wird das Phenylhydroxymaleïnimid zersetzt. Mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es theils in Phenylbrenztraubensäure, Kohlensäure und Ammoniak, theils in Phenylacetamid und Oxalsäure.

Mit Barytwasser oder verdünnter Natronlauge gekocht bildet es vorwiegend Oxalsäure und Phenylacetamid, daneben entsteht

etwas Phenylessigsäure und Ammoniak; die gleiche Zersetzung erleidet das Acetylderivat der Säure.

*Einwirkung von Säureanhydrid oder -chlorid auf
Phenylhydroxymaleiminid.*

Phenylacetoxymaleiminid, $C_{10}H_6N_2O_2 \cdot OCOCH_3$. Mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid einmal aufgekocht geht das Imid sehr rasch in Lösung; Wasser fällt aus der erkalteten Lösung eine ölige Substanz, die beim Stehen in dem Maasse, als das Essigsäureanhydrid allmählich in Auflösung geht, fest wird; aus 5 g werden 5,5 g festes Product erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus 50 procentigem Weingeist bildet das Acetat fast weisse, lange Nadeln vom Schmelzpunkt $134-135^\circ$.

I. 0,2063 g gaben 0,4707 CO_2 , entsprechend 0,1283 C und 0,0692 H_2O , entsprechend 0,0077 H.

II. 0,1748 g gaben 0,3991 CO_2 , entsprechend 0,1088 C und 0,0589 H_2O , entsprechend 0,00656 H.

0,2751 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei $16,6^\circ$ und 763,5 mm Druck, entsprechend 0,01735 N.

	Berechnet für $C_{12}H_8NO_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	62,34	62,22	62,27
H	3,89	3,74	3,75
N	6,06	—	6,31

Von Sodalösung wird das Acetat nicht aufgenommen, es entsteht also aus der Säure durch Austausch des basischen Wasserstoffs gegen Acetyl.

Die aus dem Erlenmeyer'schen Ester bereitete Säure liefert das gleiche Acetat, wie die Säure aus dem Dinitril.

Das Acetylderivat des Esters änderte beim Umkrystallisiren mehrfach seinen Schmelzpunkt, wurde daher nicht analysirt.

Phenyläthoxymaleinsäurebenzoylimid.

Der gelbe Ester wurde mit Benzoylchlorid eine halbe Stunde lang gekocht; es entweicht Chlorwasserstoff und der Ester löst sich auf. Die Lösung wurde unter häufigem

Schütteln mit Sodalösung stehen gelassen, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war; es bleibt ein fester, gelblicher Körper, der durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln erhalten wird. Dieselben zeigen schwach grünlichen Schiller, der besonders an den einzeln liegenden Nadeln zu erkennen ist. Die Verbindung fängt bei 104° an zu sintern und schmilzt bei $105\text{--}106^{\circ}$; 5 g Ester lieferten 6,3 g Benzoylverbindung.

0,1855 g gaben 0,4800 CO_2 , entsprechend 0,1309 C und 0,0760 H_2O ,
entsprechend 0,00846 H.

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$	Gefunden
C	71,01	70,55
H	4,68	4,56

Die in gleicher Weise aus dem farblosen Erlenmeyer-
schen Ester gewonnene isomere Benzoylverbindung war nach
der Auflösung des Benzoylchlorids ölförmig und musste mit
Aether aufgenommen werden. Sie hinterblieb beim Verdunsten
des Aetherausuges auch zuerst ölig, wurde aber beim Anreiben
mit Alkohol fest. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol
farblose, lange Säulen vom Schmelzp. $102\text{--}103^{\circ}$; 12 g Ester
gaben 5 g Rohproduct.

0,1565 g gaben 0,4042 CO_2 , entsprechend 0,1103 C und 0,0647 H_2O ,
entsprechend 0,00726 H.

0,3949 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei $19,8^{\circ}$ und 756,8 mm Druck
entsprechend 0,01786 N.

0,3074 g gaben 12,0 ccm Stickgas bei $14,7^{\circ}$ und 765 mm Druck,
entsprechend 0,0142 N.

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$	Gefunden
C	71,01	70,48 —
H	4,68	4,60 —
N	4,37	4,52 4,62

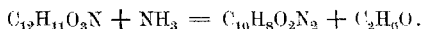
Phenylamidomaleinimid.

Durch Ammoniak lässt sich der gelbe Ester nicht in das
rothe Amid zurückverwandeln; er liefert vielmehr ein davon

verschiedenes gelbgefärbtes Amid. 2 g Ester wurden mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben. Der Ester ging in Lösung und beim Stehen über Nacht hatten sich orangefarbige Krystallkrusten, etwa 1 g, ausgeschieden, bei längerem Stehen krystallisirten noch weitere 0,5 g. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet das Amid goldgelbe, glänzende, dünne Tafeln vom Schmelzp. 248 bis 249°.

Der Erlenmeyer'sche Ester zerfällt bei gleicher Behandlung glatt in Oxamid und Benzylcyanür.

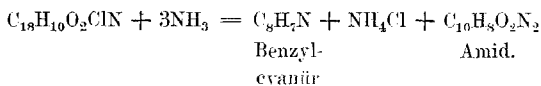
Das Amid hat die nämliche Zusammensetzung wie das früher beschriebene rothe Amid $C_{10}H_8O_2N_2$. Seine Bildung aus dem Phenyläthoxymaleinimid ist sohin Austausch von Aethoxyl gegen Amid gemäss der Gleichung:



0,1787 g gaben 23,3 ccm Stickgas bei 16,1° und 750,5 mm Druck, entsprechend 0,02688 N.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_8O_2N_2$	
N	14,94	15,04

Die Chlorverbindung, die aus dem Dinitril durch Phosphorsuperchlorid entsteht, mit verdünntem alkoholischem Ammoniak bei 100° erhitzt, liefert dieses nämliche Amid. Dasselbe fällt beim Erkalten der Lösung als olivengrünes Pulver aus, unter dem Mikroskop goldgelbe durchsichtige Tafeln, Schmelzp. 249—250°, aus 5 g Chlorverbindung wurden 2,3 g Amid erhalten, gegen 3 g berechnet. Bei dieser Umsetzung der Chlorverbindung wird Benzylcyanür abgespalten gemäss der Gleichung:



Das nämliche gelbe Amid hat Schenck durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Pulvinsäuredimethylester erhalten, welche Bildungsweise insofern von besonderem Interesse ist, als sie beweist, dass das Amid kein Cyan enthalten kann.

Durch salpetrige Säure wird das gelbe Amid zwar leichter angegriffen als das isomere rothe, aber die Zersetzung ist auch hier keine glatte, es gelang uns nicht, die Producte zu isoliren.

Essigsäureanhydrid greift das gelbe Amid nicht an; nach halbstündigem Kochen war es noch unverändert.

Aehnlich wie gegen Ammoniak verhält sich der gelbe Ester gegen Piperidin. Mit Piperidin (zwei Moleküle) übergossen geht er unter Selbsterwärmung theilweise und auf Zugabe von ein wenig Alkohol bei gelindem Erwärmen vollständig in Lösung; setzt man nach dem Erkalten etwas Wasser zu, so scheidet sich das Piperidid aus. Aus 50procentigem Alkohol krystallisirt es in orangefarbigen Nadeln. Es schmilzt bei 155—156,5°. Seine Zusammensetzung entspricht der des Amids.

0,2168 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 14,8° und 761 mm Druck, entsprechend 0,02427 N.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{16}O_2N_2$	
N	10,96	11,19

Phenyläthoxymaleïnsäure.

In sehr feiner Zertheilung mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron im Wasserbade erwärmt, geht der Aether des Imids rasch in Lösung. Nach erfolgter Auflösung digerirt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade.

Aus der sehr schwach gelblich gefärbten Lösung wird durch Essigsäure nichts abgeschieden. Salzsäure erzeugt einen weissen, flockigen Niederschlag, der aus sehr feinen Nadelchen besteht. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet der Körper durchsichtige, prismatische Nadeln; die compacteren Krystalle zeigen unter dem Mikroskop den Habitus des Kupfer-vitriols. Der Körper ist stickstofffrei und schmilzt bei 97—98°. 1 g Ester gab 1 g dieses Productes.

Nach der Analyse hat der Körper die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_4$; er entsteht mithin aus dem Ester durch Austausch von Imid (NH) gegen ein Atom Sauerstoff:



0,1158 g gaben 0,2794 CO_2 , entsprechend 0,07619 C und 0,0479 H_2O ,
entsprechend 0,0053 H.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$	
C	66,04	65,80
H	4,60	4,61

In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich; heissem ertheilt er eine sehr schwach saure Reaction. Kohlensaures Natron zersetzt er kalt nicht; damit gekocht löst er sich auf unter Verschwinden der alkalischen Reaction, und da auf $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ zwei Aequivalente Basis zur Bildung eines neutralen Salzes von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{m}_2\text{O}_5$ verbraucht werden, so ist der Körper als Anhydrid einer zweibasischen Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ anzusehen. Aus ihren Salzen durch eine Mineralsäure in Freiheit gesetzt, geht die Säure, wie Pyrocinchonsäure oder Xeronsäure, von selbst alsbald in ein Anhydrid über, das seiner Unlöslichkeit wegen sich ausscheidet.

Natriumsalz. Bei längerem Kochen des Anhydrids mit der berechneten Menge Soda und Wasser erhält man allmählich eine neutrale Lösung; aus dieser Lösung krystallisirt das Natriumsalz, das in Wasser sehr leicht löslich ist, nicht; es lässt sich aber aus der eingeeengten Lösung durch Weingeist als weisses, krystallinisches Pulver ausfällen. Zur Analyse wurde dieses bei 145° getrocknet, wobei es nur wenig an Gewicht verlor.

I. 0,1836 g gaben 0,0895 Na_2SO_4 , entsprechend 0,0290 Na.
II. 0,2200 g „ 0,1077 Na_2SO_4 , „ 0,0349 Na.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Na}_2$	I. II.
Na	16,46	15,75 15,88

Ammoniumsalz. Das Anhydrid wurde in heissem Alkohol gelöst und alkoholisches Ammoniak in geringem Ueberschuss zugesetzt, worauf sich das Salz in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln ausschied. Es schmilzt bei $144 - 146^\circ$ unter lebhafter Gasentwicklung. In kochendem Weingeist

löst es sich unter Freiwerden von Ammoniak. Löst man es in Wasser, so bleibt etwas Anhydrid zurück. Zur Analyse wurde das lufttrockne Salz in wenig Wasser aufgenommen, mit Platinchlorid und sodann mit viel absolutem Alkohol versetzt.

0,2483 g gaben 0,4073 Platinsalmiak, entsprechend 0,03314 NH_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{NH}_4)_2$	
NH_4	13,37	13,35

Baryumsalz. Kalt giebt die Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, wohl aber beim Erhitzen. Man erhält eine Zeit lang im Kochen, filtrirt heiss und wäscht das ausgeschiedene Baryumsalz mit kochendem Wasser aus. Der Baryumgehalt weist auf einen Gehalt von einem Molekül Wasser; bei 100° verlor das Salz 1 pC., bei 180° stieg der Verlust auf 2,5 pC., bei 220° trat Schwärzung und Zersetzung ein; für ein Molekül berechnen sich 4,63 pC. Wasser.

I.	0,4949 g	gaben	0,2505 BaSO_4 ,	entsprechend	0,1743 Ba.
II.	0,2489 g	„	0,1489 BaSO_4 ,	„	0,0876 Ba.
III.	0,2483 g	„	0,1484 BaSO_4 ,	„	0,0873 Ba.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ba}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$	I.	II.	III.
C	36,96	35,25	35,22	35,19	35,16

Phenylbernsteinsäure.

Wird das Anhydrid mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohre bei 165° erhitzt, so scheidet sich Jod aus und aus dem mit schwefliger Säure entfärbten Producte lässt sich im Wasserbade Aethyljodür abdestilliren. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterlässt eine von Oel durchtränkte krystallinische Masse, die nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier in Aether gelöst und mit Petroläther gefällt wurde. Man erhält so ein weisses Krystallpulver vom Schmelzp. 160 — 161°. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Aceton sehr leicht, in Petroläther nicht löslich. Von kohlensaurem Natron wird es unter Entwicklung von

Kohlendioxyd aufgenommen. Eine verdünnte ammoniakalische Lösung giebt nach Zusatz von Chlorcalciumlösung, wie Spiegel von der Phenylbernsteinsäure beschreibt, beim Kochen eine krystallinische Fällung. Der Schmelzpunkt stimmt zwar nicht ganz mit der Angabe Spiegel's (167°), die Analyse lässt gleichwohl keinen Zweifel, dass hier Phenylbernsteinsäure vorliegt.

0,1113 g gaben 0,2523 CO_2 , entsprechend 0,0688 C und 0,0521 H_2O , entsprechend 0,0058 H.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$	
C	61,84	62,59	61,81
H	5,17	4,17	5,21
