

Nachschrift.

Diese Abhandlung wurde schon für den Abdruck vorbereitet, als in den »Sitzungsberichten der Kgl. Preußischen Akademie der Wissenschaften« (1908, S. 20) eine epochemachende Arbeit von H. Rosenthal publiziert wurde. H. Rosenthal stellt fest, daß die »verschiedensten hochkompliziert gebauten Stoffe, welche durch Enzyme hydrolytisch spaltbar sind, in ganz analoger Weise zerlegt werden durch die Einwirkung elektromagnetischer Schwingungen.«

Die Frage über die Entstehung der ursprünglichen chemischen Asymmetrie in der Natur wird aller Wahrscheinlichkeit nach auf demselben Wege endgültig gelöst¹⁾. Es sei aber an dieser Stelle auch Byks Erklärung erwähnt. Auf dem Versuche Cottons fußend, zeigt Byk, daß durch die Einwirkung des zirkulärpolarisierten Lichtes die optischen Antipoden irgend einer Racemverbindung verschieden stark angegriffen werden. (Vergl. Ztschr. für physik. Chem. 49, 641 [1904].) Andererseits ist das zirkulärpolarisierte Licht nicht nur im Laboratorium künstlich zu erzeugen; es kommt in geeigneter Form auch in der Natur — auf Erden — vor.

Diese sehr interessante Erklärung Byks ist aber leider auf direktem Wege experimentell nicht prüfbar.

507. Franz Kunckell: Über die drei Chloracetyl-benzylcyanide und ihre Derivate.

(Im Verein mit Hrn. F. Flos.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1908.)

Über die Einwirkung von Acetylbromid auf Benzylcyanid habe ich vor ungefähr zwei Jahren an dieser Stelle²⁾ berichtet. Es war mir, wie an bezeichneter Stelle angegeben, nur möglich, das *p*- und das *m*-Acetylbenzylcyanid herzustellen. Viel energischer und bedeutend erfolgreicher wirkt Chlor-acetylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Synthese auf Benzylcyanid ein, und zwar so, daß die drei isomeren Verbindungen neben einander gebildet werden.

¹⁾ d. h.: Die optische Antipoden irgend einer hochkompliziert gebauten Racemverbindung werden unzweifelhaft durch Einwirkung der elektromagnetischen Schwingungen mit verschiedener Geschwindigkeit zerlegt.

²⁾ Diese Berichte 39, 3145 [1906].

***p*-Chloracetyl-benzylcyanid, (4-)ClCH₂.CO.C₆H₄.CH₂.CN(-1).**

In ein Gemisch von 15 g Benzylcyanid, 25 g Chloracetylchlorid und 50 g Schwefelkohlenstoff, durch die Sonne stark belichtet, trug ich 45 g Aluminiumchlorid in Portionen von 5—7 g ein. Wird die Reaktion zu heftig, so muß man die Menge des Aluminiumchlorids verringern. Man gibt am besten, wenn die Reaktion zu stürmisch wird, das Aluminiumchlorid in Mengen von 2—3 g ein. Nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde teilt sich die Reaktionsmasse in zwei Schichten. Um die Reaktion möglichst zu Ende zu führen, erhitzt man die Masse noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade. Nun gießt man die obere, dünne, hellgelbe Flüssigkeit fort und gibt die zähe, dickflüssige, braungelbe Substanz in mit Eis abgekühlte verdünnte Salzsäure. Die sich am Boden des Gefäßes ausscheidende dunkle, ölige Masse wird nach längerem Stehen teilweise fest. Die abfiltrierte ölige Substanz wurde in Äther gelöst und ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler mit Tierkohle gekocht. Der Äther wurde nach dem Filtrieren abdestilliert und die zurückbleibende breiige, mit Krystallnadeln durchsetzte Masse auf Tonteller gestrichen. Der Ton sog die ölige Substanz auf und auf der Oberfläche des Tontellers blieben weiße Nadeln, die, aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, bei 93° schmolzen. Das so erhaltene *p*-Chloracetyl-benzylcyanid löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, etwas schwerer in Ligroin.

0.1580 g Sbst.: 10.2 ccm N (23°, 761 mm).

C₁₀H₉OCIN. Ber. N 7.2. Gef. N 7.2.

Durch Oxydation des Chlorketons mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung erhielt ich Terephthalsäure.

***m*-Chloracetyl-benzylcyanid, (3-)ClCH₂.C₆H₄.CH₂.CO.CN(-1).**

Das in die Tonteller eingesogene Öl wurde durch Kochen mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde mit Tierkohle längere Zeit gekocht und dann filtriert. Nach dem Verdunsten des Benzols wurde das gelbe Öl im luftverdünnten Raume destilliert. Bei 210—215° (25 mm Druck) ging ein helles, blaßgelbes Öl über, das nach einigen Tagen zur Hälfte krystallinisch erstarrte. Diese Substanz wurde abermals auf Tonteller gestrichen und das Öl den Tonscherben mit Benzol entzogen. Das nun bei 210—215° (25 mm Druck) überdestillierte Öl blieb flüssig und ist das reine *m*-Chloracetyl-benzylcyanid; es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, aber unlöslich in Ligroin.

0.2315 g Sbst.: 0.1700 g AgCl.

C₁₀H₉OCIN. Ber. Cl 18.4. Gef. Cl 18.3.

Durch Oxydation mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung entstand hier Isophthalsäure.

o-Chloracetyl-benzylcyanid, (2-)ClCH₂.CO.C₆H₄.CH₂.CN(-1).

Wie bei der *m*-Verbindung angegeben, scheiden sich aus dem einmal bei 210—215° destillierten gelben Öle Krystalle aus, die man mit Ton dem Öle entzieht. Diese Krystalle schmelzen (gereinigt) bei 47° und sind das *o*-Chloracetyl-benzylcyanid. In größerer Ausbeute kann man diese Substanz aus dem salzsäurehaltigen Wasser, in dem das Aluminiumchlorid-Reaktionsprodukt (beim *p*-Chloracetylbenzylcyanid angeführt) zersetzt war, gewinnen. Schüttelt man das salzsaure Filtrat einige Male mit Äther aus, so bleibt nach dem Verdunsten des Äthers ein Rohprodukt, das bei 37—38° schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser steigt der Schmelzpunkt auf 47°. Das *o*-Chloracetyl-benzylcyanid bildet schneeweiße, glänzende Nadeln, die sich leicht in Äther und Alkohol lösen, in Wasser aber schwer löslich sind. Aus Eisessig läßt sich diese Verbindung leicht umkrystallisieren.

0.1637 g Sbst.: 0.1210 g AgCl. — 0.1920 g Sbst.: 11.5 ccm N (12°, 742 mm). — 0.1850 g Sbst.: 0.4191 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

C₁₀H₈OClN. Ber. Cl 18.4, N 7.2, C 62.0, H 4.1.
Gef. » 18.2, » 6.9, » 61.8, » 4.3.

Durch Oxydation dieses Ketons mit Wasserstoffsuperoxyd wurde Phthalsäure (Schmp. 213°) erhalten.

Die drei vorgenannten Ketone lassen sich sowohl mit 3-, 15- und 30-prozentiger alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung zu den betreffenden Phthalsäuren oxydieren.

p-Chloracetyl-phenylessigsäure,
(4-)ClCH₂.CO.C₆H₄.CH₂.COOH(-1).

Erhitzt man 1 g *p*-Chloracetylbenzylcyanid mit 5—10 ccm rauchender Salzsäure 3—4 Stunden im Bombenrohr auf 120—130°, so geht die Verseifung des Nitrils vor sich. Das Reaktionsgemisch ist dunkelbraun gefärbt. Verdünnt man die braune Lösung mit Wasser, so scheiden sich dünne, lange, gelbliche Nadeln aus, die nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Benzol bei 130° schmelzen. Die *p*-Chloracetyl-phenylessigsäure löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und in Alkalien; unlöslich ist sie in Ligroin.

0.2005 g Sbst.: 0.4142 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

C₁₀H₈O₃Cl. Ber. C 56.5, H 4.2.
Gef. » 56.4, » 4.5.

p-Chloracetyl-phenylelessigsäureäthylester,
 $(4-)ClCH_2CO.C_6H_4.CH_2.COOC_2H_5(-1).$

Diesen Äthylester kann man sowohl durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Chloracetyl-phenylelessigsäure erhalten, als auch durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenylelessigsäureäthylester gewinnen. Auf letztgenannte Weise ist er von Klewitz¹⁾ hergestellt worden.

Nitro-*p*-Chloracetyl-phenylelessigsäure,
 $(NO_2)(ClCH_2.CO)C_6H_4.CH_2.COOH$

Übergießt man *p*-Chloracetylbenzylcyanid mit rauchender Salpetersäure, so löst es sich mit intensiv gelber Farbe auf. Zur Nitrierung erhitzt man diese Lösung noch ungefähr 10 Minuten auf 40–50° und verdünnt dann mit kaltem Wasser. Da sich das Nitroderivat hierbei nicht ausscheidet, entzieht man dasselbe der salpetersauren Lösung mit Äther. Der Äther hinterläßt eine gelbe, feste Masse, die bei 117° schmilzt. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, scheiden sich kleine, gelbe, glänzende Nadeln aus, die bei 149° schmelzen. Der Körper löst sich sehr leicht in Lauge mit intensiv blauer Farbe. Beim Kochen geht die Blaufärbung in gelb über. Die Salpetersäure hat also nicht nur nitrierend, sondern auch verseifend gewirkt, so daß sich eine Nitro-*p*-Chloracetyl-phenylelessigsäure gebildet hat. Die Säure löst sich in Alkohol, Äther, Eisessig, Wasser, Benzol und Laugen, ist aber unlöslich in Chloroform und Ligroin.

0.1885 g Sbst.: 0.1026 g AgCl. — 0.2467 g Sbst.: 12.0 ccm N (15°, 764 mm).

$C_{10}H_8O_5NCl$. Ber. Cl 13.8, N 5.4.

Gef. » 13.5, » 5.7.

Oxydiert man diese Nitrochloracetylphenylelessigsäure mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung, so entsteht die 2-Nitro-1.4-phthalsäure, Schmp. 270°. Ob die Nitrogruppe orthoständig zum Chloracetyl oder $.CH_2.COOH$ -Rest ist, konnte ich bisher noch nicht beweisen. Durch Oxydation mit 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd erhält man die Nitrophthalsäure nicht.

Glyoxyl-nitrophenylelessigsäure,
 $HOOC.CO.C_6H_3(NO_2).CH_2.COOH.$

Erhitzt man *p*-Chloracetyl-benzylcyanid ein bis zwei Stunden mit rauchender Salpetersäure auf 70–100°, so perlt die Flüssigkeit stark auf, und das Ganze wird gelbbraun. Gießt man die Lösung in Wasser, so entsteht eine intensiv gelbe Lösung, aus der man das neue

¹⁾ Inaug.-Diss. Rostock 1908. A. Klewitz, diese Berichte **38**, 2610 [1905],

Derivat mit Äther ausziehen kann. Aus Äther krystallisieren weißgelbe Nadeln, die bei 214° schmelzen. Die Substanz löst sich in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Benzol und ist fast unlöslich in Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. In Laugen löst sich diese Säure blau, in Ammoniak gelb auf.

0.2616 g Sbst.: 11.6 ccm N (17°, 765 mm). — 0.1658 g Sbst.: 0.2858 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

C₁₀H₇O₇N. Ber. N 5.5, C 47.4, H 2.8.

Gef. » 5.2, » 47.0, » 2.8.

Oxydiert man diese Säure mit 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man ebenfalls die bei 270° schmelzende Nitrophthalsäure.

Mit Hrn. cand. chem. Ernst Wulle habe ich die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Xylylcyanide untersucht und werde die schönen Resultate dieser Arbeit im nächsten Heft bringen¹⁾.

Rostock, den 13. August 1908.

508. Ludwig Knorr und Felix Raabe: Über die Beziehung des Pseudoapokodeins zum Apomorphin.

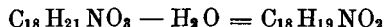
(XIX. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. August 1908.)

Unter dem Namen Pseudoapokodein haben kürzlich Knorr und Roth²⁾ eine gut krystallisierende Substanz beschrieben, die sie durch Schmelzen von Kodein oder besser von Pseudokodein mit Oxalsäure erhalten haben.

Das Pseudoapokodein entsteht aus diesen Alkaloiden nach der Gleichung



und besitzt den Charakter einer Phenolbase.

Knorr und Roth sprachen bereits die Vermutung aus, daß das Pseudoapokodein zum Apomorphin in gleicher Beziehung stehe, wie das Kodein zum Morphin, also der (3)-Methyläther des Apomorphins sei. Die von uns inzwischen durchgeführte genauere Unter-

¹⁾ Bemerken möchte ich noch, daß es mir auch gelungen ist, ein Chloracetyl-acettetrahydrochinolin, Schmp. 136°, herzustellen. Kunckell.

²⁾ Diese Berichte 40, 3355 [1907].