

so erhält man neben einem Gemisch von Säuren, das wesentlich die von den genannten Forschern beschriebene *p*-Xylylglyoxylsäure neben der Orthoallometadimethylbenzoësäure enthält, und neben unverändertem Keton eine bisher noch nicht in festem Zustande erhaltene Verbindung, welche sich in concentrirter Schwefelsäure gleichfalls mit schön rother Farbe auflöst.

Das von Claus und Claussen dargestellte Metaparadimethylphenylmethylketon verhält sich ganz ähnlich, nur löst sich der erhaltene nicht saure Körper nicht mit rother, sondern mit dunkelgrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf, und ferner zeigt die hierbei erhaltene Säure beim Zusammenbringen mit Phenol und Schwefelsäure ein ganz ähnliches Verhalten, wie die *p*-Xylylglyoxylsäure: es entsteht ein rother, in Wasser unlöslicher Farbstoff, der sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe auflöst. Die weitere Untersuchung muss es erst lehren, ob man berechtigt ist, diese Aehnlichkeit in dem Verhalten dieser Säure und der *p*-Xylylglyoxylsäure auf eine analoge Zusammensetzung zurückzuführen, d. h. ob bei dieser Reaction die von Claus und Claussen nicht erhaltene Ketonsäure gebildet worden ist.

Auch bei dem Acetothiënon ist die gleiche Reaction untersucht worden, doch scheint hier das Ferricyankalium nur oxydirend zu wirken.

Endlich sei erwähnt, dass Benzophenon von einer alkalischen Ferricyankaliumlösung in der Kälte nicht angegriffen wird.

Ich hoffe, in kurzer Zeit über den Fortgang der Untersuchung berichten zu können.

Göttingen, den 3. Februar 1887.

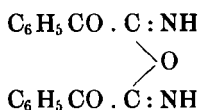
86. K. Buchka: Ueber die Bildung von Phenylglyoxylsäure aus Benzoylcyanid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen über die Oxydation von Ketonen möchte ich eine kurze Bemerkung über die Einwirkung von mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem Eisessig auf Benzoylcyanid mittheilen, welche Reaction bei Gelegenheit der in der vorstehenden Arbeit erwähnten Versuche zur Darstellung der Phenylglyoxylsäure von mir im Jahre 1876 ausgeführt wurde. Ich habe mit der Veröffentlichung der folgenden Versuche, welche einige von

mir jener Zeit gemachte Angaben richtig zu stellen bezweckten, und welche ich im Sommer 1879 in dem Laboratorium des Herrn Professor Jacobsen zu Rostock wesentlich ausgeführt habe, bis jetzt gezögert, weil gleichzeitig durch Claisen's Untersuchungen eine sehr viel schönere Methode zur Darstellung von Ketonensäuren bekannt geworden war und meine Versuche daher, die einen verwickelteren Gang der Umsetzung des Benzoylcyanides kennen lehrten, mir gegenstandlos erscheinen mochten. Nachdem ich nun neuerdings auf meine früheren Arbeiten wieder zurückgeführt war, hielt ich indessen für geboten, die zwischen der von mir jener Zeit erhaltenen »Phenoxyssäure« und Claisen's Phenylglyoxyssäure noch bestehenden Differenzen aufzuklären. Diesem Zwecke mögen daher die folgenden Zeilen dienen. Im Jahre 1876 veröffentlichte ich in den Nachrichten von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen (Jahrgang 1876, p. 680), sowie im Jahre 1877 im X. Jahrgang dieser Berichte in Gemeinschaft mit Herrn Hübner eine vorläufige Mittheilung über eine aus dem Benzoylcyanid erhaltene Säure, welche wir »Phenoxyssäure« benannten. Wir hatten schön krystallisiertes Benzoylcyanid in zugschmolzenen Röhren mit Eisessig, der mit trockenem Salzsäuregas gesättigt worden war, 2—3 Stunden lang auf 140° erhitzt und dabei neben Salmiak eine gelbbraune stickstoffhaltige Substanz erhalten, der wir nach den Analysen die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_3$ gaben, und deren Entstehung wir uns durch die Anlagerung von 1 Molekül Wasser zu 2 Molekülen Benzoylcyanid deuteten, so dass diese Verbindung wahrscheinlich die Zusammensetzung:



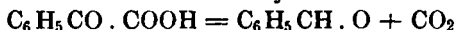
besitze. Wir fanden, dass aus dieser Verbindung beim Kochen mit Alkalien oder mit Salzsäure eine in farblosen Nadeln krystallisirende Säure erhalten wurde, welche bei 111° schmolz, im Gegensatz zur Benzoëssäure sich nicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen liess, welche mit Baryumcarbonat ein in Tafeln krystallisirendes wasserfreies Baryumsalz gab und ferner in ein Bleisalz übergeführt werden konnte, das nach den Analysen 1 Molekül Krystallwasser enthalten sollte.

Die hier angegebenen Eigenschaften der freien Säure stimmen nicht mit denjenigen der von Claisen bezeichnender als Phenylglyoxyssäure oder Benzoylameisensäure benannten Verbindung überein, denn diese Säure schmilzt bei 66° und ihr Bleisalz enthält kein Krystallwasser. Trotzdem aber ist die von mir in der angegebenen Weise aus dem Benzoylcyanid erhaltene sogenannte Phenoxyssäure identisch mit der Phenylglyoxyssäure, denn hinsichtlich des Schmelzpunktes liegt meinerseits ein Irrthum vor, sofern ich bei Bestimmung desselben

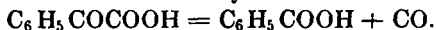
die Benzoëssäure nicht vollständig entfernt hatte, und die von mir bei der Analyse des Bleisalzes erhaltenen Zahlen haben sich mir bei wiederholter Durchsicht gleichfalls nicht als stichhaltig erwiesen, wie ich übrigens auch schon jener Zeit darauf hingewiesen habe, dass die von mir gefundenen Zahlen nicht genau mit der Theorie übereinstimmten.¹⁾ Das phenylglyoxylsaure Blei enthält, wie Claisen richtig angiebt, kein Krystallwasser. Trotzdem aber ist das von uns erhaltene Baryumsalz reines phenylglyoxylsaures Baryum gewesen, wie die genaue Analyse des nicht krystallwasserhaltigen Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5COCOO)_2 Ba$
Ba	31.45	31.49 pCt.

Indessen sind Benzoëssäure und Phenylglyoxylsäure nicht die einzigen Umwandlungsproducte des Benzoylcyanides unter den angegebenen Bedingungen, wie die später wieder aufgenommene Untersuchung zeigte. Vielmehr gelang es, neben diesen beiden Säuren auch noch folgende Verbindungen in wechselnden Mengen nachzuweisen, das sogenannte α -Amid der Phenylglyoxylsäure $C_6H_5COCONH_2$ (Schmelzpunkt $90-91^\circ$); ferner das sogenannte γ -Amid $(C_6H_7NO_2)_2$ (Schmelzpunkt $134-135^\circ$), weiter Benzaldehyd, und endlich den schon in der ersten Veröffentlichung erwähnten gelben stickstoffhaltigen Körper; ausserdem pflegt beim Oeffnen der Röhren, in denen die Umsetzung des Benzoylcyanides vorgenommen wird, Kohlenoxyd und Kohlensäure in nicht unbeträchtlicher Menge zu entweichen. Es verläuft also unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen die Umsetzung des Benzoylcyanides wesentlich in gleichem Sinne wie bei Claisen's Reaction: Zunächst wird das Benzoylcyanid in das Amid der Phenylglyoxylsäure, dann zum Theil in diese Säure selbst übergeführt; weil bei dieser Reaction aber höhere Temperatur, 140° , angewendet wird, so zerfällt sie zum Theil in Benzaldehyd und Kohlensäure:



resp. in Benzoëssäure und Kohlenoxyd:



Neu ist mithin bei dieser Reaction nur die Entstehung des sogenannten γ -Amids der Phenylglyoxylsäure, sowie des Körpers $C_{16}H_{12}N_2O_3$, welcher letztere zum grösseren Theil bei Ausföhrung der Reaction um ca. 140° sich bildet. Allerdings ist es mir bisher nicht gelungen, die chemische Zusammensetzung dieser äusserst beständigen Verbindung, welche in Alkalien mit dunkelgelber Farbe löslich ist und auf Zusatz von Säuren wieder ausgeschieden wird, aufzuklären; von den verschiedensten Reagentien: reducirenden und oxydirenden, basischen und sauren, wird dieselbe kaum verändert, und ich muss daher annehmen, dass die früher aus dem Rohproducte er-

¹⁾ Meine Inaug.-Diss. Göttingen 1877, p. 38.

haltene Phenylglyoxylsäure ihre Entstehung nicht diesem eigenthümlichen Körper, sondern dem ihm beigemengten und gleichzeitig entstandenen Phenylglyoxylsäureamide verdankt. Nachdem ich nun aber durch die Untersuchungen über das Verhalten des Acetophenons gegen eine alkalische Ferricyankaliumlösung zu dem Schlusse geführt war, dass die dort erhaltene Verbindung ihre Entstehung einer eigenthümlichen Vereinigung von Benzaldehyd und Acetophenon bei Gegenwart von Blausäure verdankt, hat der hier erwähnte Körper $C_{16}H_{12}N_2O_3$ für mich ein erneutes Interesse gewonnen, und ich habe daher gleichzeitig die Untersuchung auch dieser Verbindung wieder aufgenommen, die ich allerdings ihrer grossen Beständigkeit halber nicht wie Claisen als ein einfaches Additionsproduct von Benzoylcyanid und Phenylglyoxylsäureamid ansehen kann.¹⁾ Ich hoffe demnächst weiteres über diese Verbindung berichten zu können.

Jedenfalls ergibt sich aus diesen Versuchen, dass das Benzoylcyanid auch beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure wenigstens zum Theil in Phenylglyoxylsäure und deren Amid übergeführt wird, dass diese Reaction aber, wenn sie auch in wenigen Stunden schon beendet ist, doch nicht der schönen Claisen'schen Methode zur Gewinnung von Ketonsäuren vorzuziehen sein dürfte.

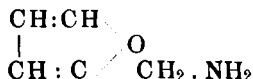
Göttingen, den 13. Februar 1887.

87. Julius Tafel: Darstellung von Furfurylamin.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 17. Februar.)

Das Furfurylamin



ist vor ca. 6 Jahren von Ciamician und Dennstedt²⁾ durch Reduction des Furfuronitrils erhalten worden. Die ziemlich schwierige Beschaffung des Ausgangsmaterials, sowie der langwierige Verlauf der Reduction treten der Herstellung grösserer Mengen des Amins auf diesem Wege hindernd entgegen.

¹⁾ Diese Berichte X, 847.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1058 und 1475.