

Und als etwas Isosäure mit dem Schmp. 41° mit ein wenig Petroläther übergossen wurde, fing sie anscheinend an sich aufzulösen; aber nach wenigen Sekunden krystallisierte die Isosäure mit dem Schmp. 58° aus. Die Umwandlung in diese Säure wird also vom Petroläther beschleunigt.

Jeder wird nun wohl die Säure mit dem Schmp. 41° als identisch mit den von Erlenmeyer sen. und von Michael beobachteten niedrig schmelzenden Säuren betrachten. Nach den Winkeln der Krystalle stimmt sie — wie es von Hrn. Dozent Böggild freundlich ermittelt wurde — tatsächlich auch mit den Angaben überein, welche Haushofer über Erlenmeyer sen's. Säuren gemacht hat. Dagegen haben die optischen Achsen eine andere Lage. Aber dieses entkräftet nicht die Annahme; denn Erlenmeyer sen. hat die Säure auf zwei Weisen erhalten, nämlich erstens aus Glasers sogenannter *α*-Bromzimtsäure und zweitens aus Allozimtsäure (beim Stehenlassen mit Alkohol und Zinkbromid und Ausfällen mit Wasser); aber die Krystalle des zweiten Ursprungs waren matt und konnten deshalb auch nur nach den Winkeln mit den vollständig untersuchten verglichen werden. Analysen findet man in Erlenmeyers Mitteilung nicht, und die Schmelzpunktangaben (38—46°) gestatten begreiflicherweise nicht, auf eine Identität seiner beiden Säuren zu schließen. Doch wie dies auch sein mag, die hier nachgewiesene Trimorphie gibt die endgültige Lösung der bisher so dunklen Isomeriefrage der Zimtsäuren, und zwar ohne daß man Spekulationen über neue Arten von Isomerien heranzuziehen braucht.

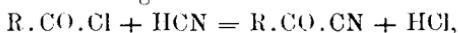
Die Wahl zwischen der *cis*- und der *trans*-Formel hat schon Liebermann getroffen. In einer später erscheinenden Mitteilung werde ich dieser Frage näher treten und sie von ganz neuer Seite aus beleuchten (vergl. diese Berichte **41**, 4341 [1908]).

24. F. Mauthner:

Zur Kenntnis der Claisenschen Säurecyanid-Synthese.

(Eingegangen am 5. Januar 1909.)

Die von Claisen entdeckte Synthese aromatischer Säurecyanide¹⁾ besteht in der Einwirkung von Säurechloriden auf wasserfreie Blautsäure in ätherischer Lösung:



wobei als säurebindendes Mittel Pyridin in Anwendung kommt. Bei dem sehr reaktionsfähigen Benzoylchlorid führt die obige Synthese

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1023 [1898].

zur gleichzeitigen Bildung des Benzoylcyanids und eines dimolekularen Benzoylcyanids¹⁾). Vor einiger Zeit machte ich die Beobachtung²⁾ , daß bei der Anwendung dieser Reaktion auf das Trimethylgallussäurechlorid unter bestimmten Versuchsbedingungen als einziges Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 70 % das monomolekulare Trimethylgalloylcyanid entsteht. Da eine große Anzahl von in der Natur vorkommenden Verbindungen vom Typus des Anethols als Oxydationsprodukte α -Ketosäuren und Aldehyde liefern, die aus den entsprechenden Cyaniden synthetisch gewinnbar sind, so schien es mir von besonderem Interesse, den Verlauf dieser Reaktion bei den Äthern der Oxycarbonsäuren weiter zu verfolgen.

Die systematische Untersuchung dieser Synthese bei der erwähnten Körperklasse zeigte, daß sie ganz allgemein durchführbar ist. So lieferten die Chloride der Anissäure, der Veratrumsäure, der Dimethyl-gentisinsäure, der Trimethylpyrogallol-carbonsäure und der Trimethyl-gallussäure, die entsprechenden Cyanide. Während die Ausbeute beim Anissäurechlorid 40 % an Cyanid betrug, erreichte sie bei den Chloriden der di- und trimethoxylierten Benzolcarbonsäuren, 50—70 % an den entsprechenden Cyaniden.

Die so gewonnenen Cyanide konnten in mehreren Richtungen hin zu synthetischen Zwecken verwertet werden. Nach dem Claisenschen Verfahren, durch mehrtägiges Stehenlassen mit rauchender Salzsäure, bei gewöhnlicher Temperatur, werden die Cyanide in guter Ausbeute zu den entsprechenden α -Ketonsäuren verseift, wobei auch Säureamide als die intermediären Verseifungsprodukte auftreten. Die Darstellung der α -Ketonsäuren der Phenoläther gelang bisher nach dem Verfahren von L. Bouveault³⁾, welche Reaktion in der Einwirkung von Äthyloxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf die Phenoläther besteht. Einen Vorzug gegenüber diesem Verfahren besitzt in manchen Fällen die Umwandlung der Säurecyanide in die Ketosäuren, nämlich daß man die relative Eintrittsstelle der Seitenkette bestimmen kann, wogegen man bei dem älteren Verfahren nur auf die eben sich bildenden Verbindungen angewiesen ist.

Die Säurecyanid-Synthese kann auch zur Umwandlung der Phenoläthercarbonsäuren in die entsprechenden Aldehyde benutzt werden. Bekanntlich gelingt die direkte Reduktion der Carbonsäuren zu den entsprechenden Aldehyden, außer in einigen Fällen⁴⁾, nur sehr mangel-

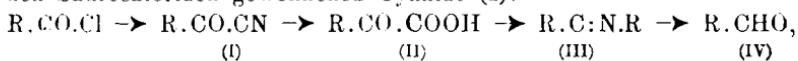
¹⁾ O. Diels und A. Pillow, diese Berichte **41**, 1893 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 920 [1908].

³⁾ Bull. soc. chim. [3] **15**, 1014 [1896]; **17**, 363, 366, 940 [1897].

⁴⁾ F. Henle, diese Berichte **45**, 3039 [1902]. H. Weil, diese Berichte **41**, 447 [1908]. C. Mettler, diese Berichte **41**, 448 [1908].

haft. Auf Umwegen gelingt die Überführung nach dem Verfahren von C. Merling¹⁾. Ich schlug zuerst²⁾ einen anderen Weg ein, welcher über die Säurecyanide führt. Die nach obiger Reaktion aus den Säurechloriden gewonnenen Cyanide (I):



werden durch kalte, rauchende Salzsäure recht glatt zu der entsprechenden α -Ketonsäuren (II) verseift. Die Ketonsäuren gehen nach dem vorzüglichen Verfahren von Bouveault³⁾ durch Erhitzen mit Anilin unter Wasser- und Säureabspaltung in Schiffische Basen (III) über, welche durch verdünnte Säuren in Aldehyde (IV) gespalten werden. Diese Umwandlung wurde bei der Anissäure, Dimethylgentisinsäure, Veratrumsäure und Trimethylgallussäure durchgeführt. Dieses Verfahren ist zwar immer noch umständlich; aber die einzelnen Phasen verlaufen in den bisher untersuchten Fällen mit befriedigender Ausbeute. Man kann auf diesem Wege, wie bei der Trimethylgallussäure gezeigt, zu nach den allgemeinen Aldehydsynthesen nicht zugänglichen Aldehyden gelangen.

Experimenteller Teil.

p-Methoxy-benzoylcyanid.

Die Kondensationen werden im allgemeinen so ausgeführt, daß man das Säurechlorid in der zehnfachen Menge absoluten Äthers löst, mit einem großen Überschuß an wasserfreier Blausäure versetzt und dann getrocknetes Pyridin in reichlicher Menge nach und nach hinzufügt. Die Reaktionsmasse wurde dann über Nacht stehen gelassen. Je nach den Löslichkeitsverhältnissen schied sich das Cyanid am anderen Tage aus, oder es blieb ganz oder teilweise in Lösung. Im ersten Falle wird durch Filtration die ausgeschiedene Masse getrennt, im letzten Falle dagegen wird der größte Teil des Äthers vorsichtig abgedampft und der Rückstand in viel Wasser gegossen, wobei das Cyanid ausfällt. Das so erhaltene Rohprodukt wird hierauf gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Die Krystallisation erfolgt aus einem indifferenten Lösungsmittel. Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich im weiteren nur in solchen Fällen auf die Darstellung näher eingehen, wo etwas Spezielles in der Arbeitsweise zu berücksichtigen ist.

¹⁾ Diese Berichte 41, 2064 [1908]; H. Staudinger, diese Berichte 41, 2217 [1908].

²⁾ loc. cit.

²⁾ Compt. rend. **122**, 1543 [1896].

20 g Anissäurechlorid, 200 ccm absoluter Äther, 20 g wasserfreie Blausäure und 20 g Pyridin auf obige Weise zur Reaktion gebracht, lieferten 12 g Cyanid. Das Rohprodukt wurde dann zur Entfernung von anhaftender Anissäure öfter aus Ligroin umkristallisiert, wobei die schwerer lösliche Anissäure jedesmal zurückblieb. Das so gereinigte Rohprodukt wird dann bei niedrigen Vakuumdruck der Destillation unterworfen. Aus Benzol und Ligroin nochmals umkristallisiert, erhält man so das Cyanid in farblosen Nadeln die bei 63—64° schmelzen. Ausbeute 7.4 g.

0.1561 g Sbst.: 0.3822 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1895 g Sbst.: 14.3 ccm N (23°, 756 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.08, H 4.31, N 8.69.
Gef. » 66.75, » 4.48, » 8.51.

Das *p*-Methoxy-benzoylcyanid ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, außer in Petroläther, welcher es nur schwer aufnimmt.

5 g Cyanid wurden mit 20 ccm rauchender Salzsäure 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah genau, wie ich es vor einiger Zeit beim Trimethoxybenzoylcyanid¹⁾ eingehend beschrieben habe, weshalb ich bei diesen und nachfolgenden Versuchen auf diese Literaturstelle hinweise.

Nach dieser Vorschrift wurden erhalten: a) 2 g des Amids der *p*-Methoxyphenyl-glyoxylsäure, welche Verbindung aus Benzol in farblosen Nadeln krystallisiert, die bei 151—152° schmelzen.

0.1148 g Sbst.: 0.2552 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.1933 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 761 mm).

C₉H₉O₃N. Ber. C 60.33, H 5.02, N 7.81.
Gef. » 60.61, » 5.13, » 7.92.

Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Er ist fast unlöslich in Petroläther.

b) 1.5 g *p*-Methoxyphenyl-glyoxylsäure, welche sich identisch erwies mit der zuerst von Bouveault²⁾ synthetisch durch Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltenen Verbindung vom Schmp. 93°.

Durch Erhitzen mit Anilin nach der Methode des letztgenannten Chemikers wurde auf früher genau beschriebener Weise³⁾ daraus in guter Ausbeute der Anisaldehyd erhalten, dessen Oxim bei 61° schmolz.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.

m-Methoxy-benzoylcyanid.

Aus 30 g *m*-Methoxy-benzoylchlorid, 300 ccm absolutem Äther, 20 g Blausäure und 100 g Pyridin wurden 9 g Cyanid erhalten. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Benzol und Petroläther unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Schmp. 111—112°.

0.1650 g Sbst.: 0.4066 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1814 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 761 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.08, H 4.34, N 8.69.

Gef. » 67.15, » 4.51, » 8.82.

Diese Verbindung ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwerer dagegen in Ligroin. Das Cyanid liefert beim Kochen mit verdünnten Alkalien in reichlicher Menge *m*-Methoxybenzoësäure. Beim 10-tägigem Stehen mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur wurde es, wie ich mich durch den Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung überzeugte, fast vollständig unverändert zurückgewonnen. Es entstand hierbei nur eine ganz geringe Menge einer alkalilöslichen Substanz. Da dieser Körper für synthetische Versuche ein wertloses Produkt ist, so begnügte ich mich mit der Feststellung seiner Zusammensetzung und sah von einer näheren Untersuchung ab.

3.4-Dimethoxy-benzoylcyanid.

Aus 25 g Veratroylchlorid¹⁾, 250 ccm absolutem Äther, 20 g Blausäure und 30 g Pyridin wurden 18 g 3.4-Dimethoxybenzoylcyanid erhalten. Aus heißem Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln, die bei 116—117° schmelzen.

0.1520 g Sbst.: 0.3512 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.1981 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 765 mm).

C₁₉H₉O₃N. Ber. C 62.82, H 4.71, N 7.29.

Gef. » 63.03, » 4.81, » 7.15.

Das Cyanid löst sich leicht in Benzol, schwerer in Ligroin und ist unlöslich in Petroläther. Durch Kochen mit verdünnten Alkalien wird es leicht zu Veratrumsaure verseift.

5 g Cyanid wurden mit 20 g rauchender Salzsäure 10 Tage lang stehen gelassen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liefert 0.15 g eines amidartigen Zwischenkörpers, der aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 147—148° krystallisierte. Die geringe Menge gestattete nicht eine weitere Untersuchung. Daneben erhält man 3.8 g der 3.4-Dimethoxyphenyl-glyoxylsäure, die aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 138—139° krystallisierte.

¹⁾ St. v. Kostanecki und J. Tambor, diese Berichte 39, 4023 [1906].

0.1577 g Sbst.: 0.3297 g CO₂, 0.0685 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅. Ber. C 57.13, H 4.76.

Gef. » 57.11, » 4.88.

Die Verbindung erwies sich vollkommen identisch mit der zuerst synthetisch von L. Bouveault¹⁾ durch Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf Dimethylbenzcatechin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellten 3,4-Dimethoxyphenyl-glyoxylsäure. Dieser Versuch stellt eine neue Synthese der von F. Tiemann und K. U. Mattmoto²⁾ bei der Oxydation des Methyleugenols erhaltenen Veratroylcarbonsäure dar.

3 g der Ketocarbonsäure lieferten beim Erhitzen mit Anilin und darauffolgender Spaltung des Anils 1.4 g Veratrumaldehyd, der aus Ligroin und Benzol in Nadeln vom Schmp. 43° krystallisierte.

2,5-Dimethoxy-benzoylcyanid.

Das zu diesen Versuchen nötige 2,5-Dimethoxy-benzoylchlorid stellte ich wie folgt dar: 20 g 2,5-Dimethoxy-benzoesäure wurden mit 23 g Phosphorpentachlorid vermischt und die zunächst eintretende heftige Reaktion durch Wasserkühlung gemildert. Dann wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich der fraktionierten Destillation unterworfen. Erhalten wurden 19 g mittlere Fraktion vom Sdp. 163—164° bei 15 mm Druck.

0.2108 g Sbst.: 0.1516 g AgCl.

C₉H₉O₃Cl. Ber. Cl 17.70. Gef. Cl 17.80.

18 g Dimethylgentisinsäurechlorid, 200 ccm Äther, 20 g wasserfreie Cyanwasserstoffssäure und 50 g Pyridin lieferten 9 g Cyanid. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet es hellgelbe Nadeln, die bei 97—98° schmelzen.

0.1617 g Sbst.: 0.3720 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 0.1806 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 767 mm).

C₉H₉O₃N. Ber. C 62.82, H 4.71, N 7.32.

Gef. » 62.70, » 4.86, » 7.24.

Das Cyanid ist leicht löslich in Benzol und Chloroform. Ligroin löst es schwer in der Kälte, leichter in der Wärme. In Petroläther ist es fast unlöslich.

4 g Cyanid und 20 g konzentrierte Salzsäure lieferten nach 9-tätigem Stehen bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse 0.6 g Amid der 2,5-Dimethoxyphenyl-glyoxylsäure, welches aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 128—129° krystallisiert.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 11, 141 (1873).

0.1515 g Sbst.: 0.3191 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 757 mm).

C₁₀H₁₁O₄N. Ber. C 57.41, H 5.26, N 6.69.
Gef. » 57.30, » 5.35, » 6.41.

Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In Ligroin ist es fast unlöslich. Daneben wurden erhalten der 2.8 g der 2.5-Dimethoxyphenylglyoxylsäure, welche aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 75—76° krystallisiert.

0.1535 g Sbst.: 0.3214 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 57.08, » 4.99.

Diese Verbindung ist bereits von Bouveault¹⁾ in Form eines Öles bei der Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf Dimethylhydrochinon erhalten worden und ihre Ketonsäurenatur durch Überführung in Dimethylgentisinaldehyd sicher gestellt worden. 2.5 g der Ketosäure lieferten beim Behandeln mit Anilin auf die früher erwähnte Weise 1 g Dimethylgentisinaldehyd²⁾ vom Schmp. 51°.

2.3.4-Trimethoxy-benzoylcyanid.

Die Darstellung des Trimethylpyrogallol-carbonsäurechlorids geschah genau, wie beim Dimethylgentisinsäurechlorid angegeben ist.

20 g Trimethylpyrogallolcarbonsäure lieferten so 16 g Säurechlorid, welches bei 11 mm Druck bei 175—176° siedet. Aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert, schmilzt es bei 42°.

0.1794 g Sbst.: 0.1105 g AgCl.

C₁₀H₁₂O₄Cl. Ber. Cl 15.33. Gef. Cl 15.25.

Aus 14 g 2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorid, 150 ccm Äther, 20 g wasserfreier Blausäure und 20 g Pyridin wurden 8 g Cyanid erhalten. Aus heißem Ligroin umkrystallisiert, äldet es farblose Nadeln, die bei 89—90° schmelzen.

0.1434 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 9.4 ccm N (15°, 764 mm).

C₁₁H₁₁O₄N. Ber. C 59.73, H 4.98, N 6.33.
Gef. » 59.96, » 4.76, » 6.48.

Das 2.3.4-Trimethoxy-benzoylcyanid löst sich leicht in Benzol und in Äther. Von Ligroin wird es nur schwierig aufgenommen in der Kälte, leichter beim Erwärmen. Es ist unlöslich in Petroläther.

4 g Cyanid lieferten nach 10-tägigem Stehen mit konzentrierter Salzsäure 2 g Amid der 2.3.4-Trimethoxyphenyl-glyoxylsäure,

¹⁾ loc. cit.

²⁾ F. Tiemann und W. H. M. Müller, diese Berichte 14, 1992 [1881].

welches aus Benzol in sehr hübschen Nadeln vom Schmp. 106—107° erhalten wurde.

0.1148 g Sbst.: 0.2552 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.1933 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 761 mm).

C₉H₉O₃N. Ber. C 60.33, H 5.02, N 7.81.

Gef. » 60.61, » 5.13, » 7.92.

Diese Verbindung ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Es löst sich schwerer in Ligroin und ist unlöslich in Petroläther.

Als zweites Verseifungsprodukt wurden 1.5 g der 2.3.4-Trimethoxyphenyl-glyoxylsäure erhalten, welches aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 139—140° krystallisiert.

0.1502 g Sbst.: 0.3024 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₆. Ber. C 55.00, H 5.00.

Gef. » 54.89, » 5.30.

Die Ketosäure löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Äther. In Ligroin und Petroläther ist es unlöslich. Englische Schwefelsäure löst es mit roter Farbe, welche Färbung beim Erwärmen der Lösung am Wasserbade verschwindet. Beim Verdünnen mit Wasser konnte aus der Lösung durch Ausziehen mit Äther, Trimethylpyrogallolcarbon-säure gewonnen werden.

Durch Erhitzen dieser Ketosäure mit Anilin und Spaltung der entstandenen Schiffsschen Base erhielt ich den noch unbekannten Trimethylpyrogallol-aldehyd, mit dessen Untersuchung ich weiter beschäftigt bin.

3.4.5-Trimethoxy-benzoylcyanid.

Die Gewinnung dieses Cyanids habe ich bereits früher eingehend beschrieben. Diesen Angaben möchte ich nur den seitdem auch bestimmten Siedepunkt, welcher bei 14 mm Druck bei 178—179° liegt, hinzuzufügen.

Ich untersuchte den Verlauf dieser Reaktion auch an anderen Körperklassen, worüber ich hoffe in einiger Zeit berichten zu können.

Berlin. Chemisches Institut der Universität.