

Weitere Versuche werden zur Zeit im Berl. Univ.-Laborat. angestellt, um die relative Stellung der Nitrogruppe in dieser Verbindung, sowie ihre Beziehungen zu den zuletzt von Mazzara¹⁾ untersuchten beiden Mononitroderivaten des Salicylaldehyds zu ermitteln.

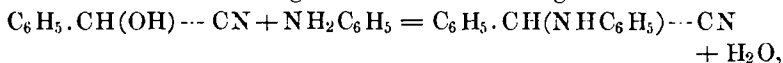
412. Ferd. Tiemann und K. Piest: Ueber Phenylanilidoessigsäure, ihr Amid und Nitril.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXVI; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juni von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit haben wir mitgetheilt²⁾, dass bei der Einwirkung von Methylamin auf Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril) das Nitril des Phenylsarkosins: $C_6H_5 \cdot CH(NHCH_3) \text{---} CN$, entsteht, und dass daraus das entsprechende Amid, sowie das Phenylsarkosin selbst, $C_6H_5 \cdot CH(NHCH_3) \text{---} COOH$, ohne Schwierigkeit bereitet werden können. Wir haben gleichzeitig angeführt, dass die Einwirkung von Methylamin auf Benzaldehydcyanhydrin nicht mehr so leicht und vollständig wie die des Ammoniaks erfolgt, dass das Dimethylamin noch träger reagirt, dass aber durch Digeriren von Benzaldehydcyanhydrin mit Anilin unschwer eine schön krystallisirte Verbindung erhalten werden kann. Wir berichten heute über die Resultate, welche wir bei der Untersuchung dieser Substanz erhalten haben.

Phenylanilidoessigsäurenitril, $C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5) \text{---} CN$.

Dasselbe bildet sich glatt nach der Gleichung:



wenn man gleiche Moleküle von Benzaldehydcyanhydrin und Anilin, in wenig Alkohol gelöst, in einer verschlossenen Selterwasserflasche zwei Stunden auf 100° erhitzt. Man fügt dem Reactionsproducte Wasser hinzu, welches eine röthlich gefärbte Krystallmasse abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das Phenylanilidoessigsäurenitril im reinen Zustande gewonnen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwierig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich aber in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Die Verbindung schmilzt bei 85°, sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, aus absolutem Alkohol in derben Prismen.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 1876, 460.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1982.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch				
C ₁₄	168	80.77	80.64	80.62	80.48	—	—
H ₁₂	12	5.77	6.01	5.69	5.92	—	—
N ₂	28	13.46	—	—	—	13.81	13.12
	208	100.00					

Dieselbe Substanz ist früher bereits von C. O. Cech¹⁾ beschrieben worden, welcher sie durch Einwirkung von Blausäure auf Benzylidenanilid $C_6H_5 \cdot CH(NC_6H_5)$ dargestellt hat. Auf diesem Wege kann man die Verbindung in der That ebenso leicht als auf dem von uns eingeschlagenen gewinnen.

Man löst zu dem Ende am besten reines Benzylidenanilid²⁾, welches bei 48—49° und nicht, wie C. O. Cech angiebt, bei 42° schmilzt, in wenig Alkohol, giesst die Lösung auf eine concentrirte, wässrige Lösung der äquivalenten Menge Cyankaliums und lässt tropfenweise und unter Abkühlen die zur Zersetzung des letzteren erforderliche Menge rauchender Salzsäure hinzufliessen. Die zu einem Krystallbrei erstarrte Flüssigkeit wird behufs Auflösung des gebildeten Chlorkaliums mit viel Wasser versetzt, wonach man die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt. Durch Auflösen in Alkohol, Füllen mit Wasser und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Substanz im reinen Zustande erhalten. Sie zeigt dann genau dieselben Eigenschaften, wie die aus dem Benzaldehydcyanhydrin bereitete Verbindung. Sie ist nur sehr wenig mit Wasserdämpfen flüchtig und schmilzt etwas höher als C. O. Cech angiebt, nämlich nicht bei 82, sondern, wie bereits erwähnt, bei 85°. Für sich erhitzt, zersetzt sie sich unter Abgabe von Blausäure in ein schwierig krystallisirbares Polymeres vom Benzylidenanilid.

Die betreffende Substanz ist das Nitril der Phenylanilidoessigsäure. Sie lässt sich jedoch nicht ebenso leicht wie die Nitrile anderer Säuren verseifen. Durch concentrirte Salzsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei dem Erhitzen mit concentrirter oder

¹⁾ Diese Berichte XI, 246.

²⁾ Das zu den obigen Versuchen benutzte, bei 48—49° schmelzende Benzylidenanilid hat bei der damit angestellten Elementaranalyse die nachstehenden Zahlen geliefert:

	Theorie		Versuch
C ₁₃	156	86.19	86.14
H ₁₁	11	6.08	6.51
N	14	7.73	—
	181	100.00	

verdünnter Salzsäure zersetzt sie sich unter Entwicklung von Blausäure in salzsaures Anilin und Bittermandelöl, resp. harzige Condensationsproducte der letzteren Verbindung. Bei mehrtägigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge spaltet sich Anilin ab, indem gleichzeitig Mandelsäure gebildet wird. Die Verseifung geht dagegen in erwünschter Weise von statten, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf das fragliche Nitril einwirken lässt.

Phenylanilidoessigsäureamid, $C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5) \text{---} CONH_2$.

Man übergießt zu dem Ende das Phenylanilidoessigsäurenitril mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure, lässt zwei Tage stehen, erwärmt gelinde, wenn sich nach Ablauf dieser Zeit noch kleine Mengen des Nitrils ungelöst in der Flüssigkeit befinden, jedoch so, dass die letztere sich dabei nicht bemerkenswerth färbt, giesst die klare Lösung in das sechsfache Volum reinen Wassers und fügt unbeschadet einer schon hierbei entstehenden geringen Fällung Ammoniak bis zur neutralen Reaction hinzu. Der gebildete Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so nahezu quantitative Ausbeuten von einer in seiden-glänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung. Dieselbe ist das Amid der Phenylanilidoessigsäure, wie die folgenden, bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen zeigen:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₄	168	74.34	74.09	—
H ₁₄	14	6.19	6.54	—
N ₂	28	12.39	—	12.81
O	16	7.08	—	—
	226	100.00		

Das Phenylanilidoessigsäureamid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und nahezu unlöslich in Ligroin. Von concentrirten Säuren wird es leicht aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Ammoniak wieder gefällt.

Phenylanilidoessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5) \text{---} COOH$.

Wenn man das Phenylanilidoessigsäureamid mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist, die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt und genau mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich die Phenylanilidoessigsäure als weisser Niederschlag ab. Sie ist durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht zu reinigen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			L.	II.
C ₁₄	168	74.01	74.11	—
H ₁₃	13	5.73	6.11	—
N	14	6.17	—	6.49
O ₂	32	14.09	—	—
	227	100.00		

Die Phenylanilidoessigsäure löst sich leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser, Aether und Benzol, sie ist unlöslich in Ligroin und sublimirt zwischen 173—175° in feinen, weissen Nadeln. Sie bildet mit Säuren und Basen Salze, von denen die mit Säuren sehr unbeständig sind. Durch Auflösen in Ammoniak ist sie unschwer von ihrem Amid zu trennen.

In der wässerigen Auflösung ihres Ammoniaksalzes ruft Silbernitrat einen weissen, sich an der Luft leicht schwärzenden Niederschlag hervor, Kupfersulfat erzeugt eine grüne, Zinksulfat eine weisse krystallinische, Bleiacetat eine weisse amorphe Fällung, welche letztere sich beim Erhitzen unter geringer Verharzung löst und beim Erkalten wieder abscheidet.

Die zuletzt von L. Friedländer und dem einen von uns¹⁾ untersuchte Phenylamidoessigsäure spaltet sich bei raschem Erhitzen gerade auf in Benzylamin und Kohlensäure. Die unter gleichen Bedingungen erfolgende Zersetzung von Phenylanilidoessigsäure geht nicht so glatt von statten; es bilden sich dabei neben Anilin viel harzige Producte, ausserdem aber auch kleine Mengen (etwa 5 pCt.) von Benzylphenylamin (C₆H₅)(C₇H₇)HN), wie die nachstehende Analyse des auf diese Weise gewonnenen salzsauren Benzylphenylamins zeigt.

	Theorie		Versuch	
			I.	I.
C ₁₃	156	71.07	71.04	—
H ₁₄	14	6.38	6.78	—
N	14	6.38	—	—
Cl	35.5	16.17	—	16.23
	219.5	100.00		

Im Anschluss an die gemachten Mittheilungen beschreiben wir noch einige andere, aus dem Phenylanilidoessigsäurenitril dargestellte Verbindungen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1967.

Phenyl- α -dibromanilidoessigsäurenitril,
 $C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_3Br_2) \dots CN.$

Wenn man Phenylanilidoessigsäurenitril in Alkohol löst und zu der Lösung Brom tropft, bis dieselbe sich deutlich gelb färbt, darauf viel Wasser hinzufügt, so scheidet sich ein Oel ab, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, dem man etwas Benzol hinzugesetzt hat, werden daraus hellgelb gefärbte, bei 92° schmelzende Rhomboëder erhalten, welche in Alkohol, Aether und Benzol löslich, in Ligroin wenig löslich und in Wasser unlöslich sind. Die beschriebene Substanz ist, wie die nachstehenden Ergebnisse der damit angestellten Elementaranalyse zeigen, ein dibromirtes Phenylanilidoessigsäurenitril.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₄	168	45.90	45.97	—
H ₁₀	10	2.73	2.90	—
Br ₂	160	43.72	—	43.54
N ₂	28	7.65	—	—
	366	100.00		

Das beschriebene dibromirte Nitril lässt sich selbst mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr verseifen. Wenn man es damit erwärmt und die erhaltene dunkelgefärbte Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein missfarbiger, flockiger Niederschlag aus und gleichzeitig tritt der Geruch nach Benzaldehyd deutlich auf. Die filtrirte Lösung wurde behufs Entfernung des Benzaldehyds mit Aether ausgeschüttelt und danach erhitzt, um den aufgelösten Aether zu verjagen. Auf Zusatz von Alkali zu der erkalteten Flüssigkeit entstand eine milchige Trübung, welche sich allmählich zu einem krystallinischen Niederschlage zusammensetzte. Durch wiederholtes Auflösen desselben in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak konnte daraus unschwer reines, bei 79° schmelzendes α -Dibromanilin ($C_6H_3(NH_2)(Br)(Br)$) isolirt werden, welches durch die Elementaranalyse weiter als solches charakterisirt wurde.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₆	72	28.69	28.42	—
H ₅	5	1.99	2.35	—
Br ₂	160	63.74	—	63.87
N	14	5.58	—	—
	251	100.00		

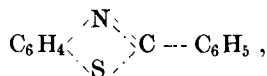
Bei der Bromirung des Phenylanilidoessigsäurenitrils tritt mithin das Brom in den Anilinrest ein. Da aus dem dibromirten Nitril α -Dibromanilin abgespalten wird, so ist die zuerst genannte Verbindung als Phenyl- α -dibromanilidoessigsäurenitril zu bezeichnen.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phenylanilidoessigsäurenitril.

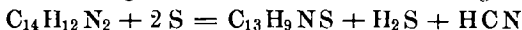
Versuche, das obige Nitril mit Hilfe von Schwefelwasserstoff in das entsprechende Sulfamid zu verwandeln, haben bis jetzt nicht zu dem gewünschten Resultat geführt. Das Phenylanilidoessigsäurenitril verändert sich nicht, wenn man seine mit Schwefelwasserstoff gesättigte, alkoholische Lösung längere Zeit im geschlossenen Rohre bei 100° digerirt. Wenn man das obige Nitril mit einer gesättigten Lösung von Schwefelammonium in Alkohol etwa 5 Stunden auf 140–150° erhitzt, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung zarte, farblose Krystalle ab, welche bei 114° schmelzen. Wir haben diese Verbindung bis jetzt nicht in genügender Menge erhalten, um sie näher charakterisiren zu können.

Einwirkung schmelzenden Schwefels auf Phenylanilidoessigsäurenitril.

Wenn man Phenylanilidoessigsäurenitril mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefel in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben während einer Stunde bei der Schmelztemperatur des Schwefels erhält, so findet eine starke Entwicklung von Blausäure und Schwefelwasserstoff statt und gleichzeitig sublimiren geringe Mengen von Schwefelammonium in das Kühlrohr. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die Masse dickflüssig und erstarrt beim Erkalten zu einem schwarzen, schwammigen Kuchen. Salzsäure entzieht der erkalteten Schmelze das von A. W. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung schmelzenden Schwefels auf Benzanilid dargestellte, nach Theerosen riechende Benzenyl-*o*-amido-phenylmercaptan:



welches sich im vorliegenden Falle nach der Gleichung:



gebildet hat.

Man kocht die Schmelze mit starker Salzsäure aus, so lange dabei noch gefärbte Lösungen erhalten werden, und fällt die gebildete Verbindung aus den sauren Auszügen durch Zusatz von Wasser und

¹⁾ Diese Berichte XII, 2360.

Natriumcarbonat. Das Benzenyl-*o*-amidophenylmercaptan wurde an dem eigenartigen Geruch, an dem bei 115° liegenden Schmelzpunkt und den charakteristischen Formen seines Platindoppelsalzes als solches erkannt; eine mit der von uns bereiteten Verbindung angestellte Elementaranalyse lieferte das nachstehende Ergebniss:

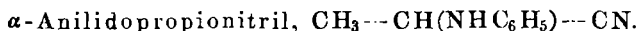
	Theorie	Versuch
C ₁₃	73.93	73.79
H ₉	4.27	4.58
N	6.64	--
S	15.16	--
	<hr/> 100.00	

Wenn man Phenylanilidoessigsäurenitril mit Schwefel rasch auf eine hohe Temperatur erhitzt, so tritt eine weitergehende Zersetzung ein; unter den Producten derselben erscheint zumal auch Schwefelkohlenstoff; Benzenylamidophenylmercaptan wird in diesem Falle gar nicht oder nur in äusserst geringer Menge gebildet.

413. Ferd. Tiemann und R. Stephan: Ueber die Nitrile der α -Anilido-, α -*p*-Toluido- und α -*o*-Toluidopropionsäure und die diesen Nitrilen entsprechenden Amide und Säuren.

(Aus d. Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXVII; vorgef. von Hrn. Tiemann.)

Die grosse Leichtigkeit, mit welcher sich der Austausch der Hydroxylgruppe des Benzaldehydcyanhydrins gegen den Anilinrest (NHC₆H₅) vollzieht, macht es wahrscheinlich, dass analoge, glatt verlaufende Reactionen auch bei der Einwirkung von Anilin, bezw. Toluidin auf die Cyanhydrine der aliphatischen Aldehyde eintreten. Wir beschreiben im Folgenden einige nach dieser Richtung mit dem Cyanhydrin des Acetaldehyds angestellte Versuche. Wir haben die fragliche Verbindung stets durch Digestion von käuflichem Acetaldehyd mit der äquivalenten Menge 45—50procentiger Blausäure in verschlossenen Gefässen dargestellt. Man hat dabei die Temperatur sehr allmählich bis zur Siedehitze des Wassers zu steigern. Die Reaction ist gewöhnlich nach vier bis fünf Stunden beendigt und in erwünschter Weise verlaufen, wenn als Product derselben eine selbst nach längerer Zeit klar und farblos bleibende Flüssigkeit erhalten wird, welche nur schwach nach Blausäure riecht.



Wenn man die erhaltene wässrige Lösung des Cyanhydrins mit einer dem angewandten Acetaldehyd äquivalenten Menge Anilin ver-