

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:

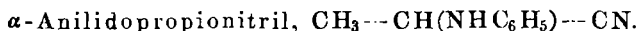
	Theorie	Versuch
C ₁₃	73.93	73.79
H ₉	4.27	4.58
N	6.64	--
S	15.16	--
	<hr/> 100.00	

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-

setzt, so tritt die Umsetzung theilweise bereits in der Kälte ein. Man unterstützt die Reaction, indem man das Gemisch in geschlossenen Selterwasserflaschen einige Stunden, schliesslich bis zur Siedetemperatur des Wassers erhitzt. Bei dem Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit schwach gelb gefärbten Krystallen des gebildeten α -Anilidopropionitrils. Dasselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, leichter löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und verdünntem Alkohol wird es in weissen, bei 92° schmelzenden Blättchen erhalten. Die Verbindung ist eine schwache Base; sie löst sich in concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur unverändert und wird aus dieser Lösung schon durch Wasser, vollständiger aber durch Ammoniak wieder gefällt. Erhitzt man die salzsaure Lösung, so findet sehr allmählich Zersetzung unter Entwicklung von Blausäure und Bildung von salzsaurem Anilin statt. Auch bei längerem Kochen des α -Anilidopropionitrils mit Wasser spalten sich daraus geringe Mengen von cyanwasserstoffsäurem Anilin ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	73.97	73.37	73.89	—
H ₁₀	10	6.85	6.96	7.13	—
N ₂	28	19.18	—	—	19.56
	146	100.00			

α -Anilidopropionsäureamid, $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} (\text{NH} \text{C}_6\text{H}_5) \text{---} \text{CONH}_2$.

Das α -Anilidopropionitril lässt sich in das entsprechende Amid durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure überführen. Man trägt Sorge, dass die Flüssigkeit sich dabei nicht erheblich erwärmt. Man lässt einige Zeit stehen und prüft, ob bei dem Eingiessen einer Probe der schwefelsauren Lösung in Wasser noch eine Ausscheidung des Nitrils stattfindet. Die Umsetzung ist beendet, sobald die erkaltete, wässrige Lösung vollständig klar bleibt. Man verdünnt darauf die Gesamtmenge des Reactionproductes mit Wasser und fällt aus der erhaltenen, klaren, wässrigen Lösung das gebildete Anilidopropionsäureamid durch Ammoniak. Das Amid ist unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und wird auch von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unschwer aufgenommen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in Blättchen, welche bei $140\text{--}141^{\circ}$ schmelzen. Bei dem Kochen mit concentrirter Kalilauge zersetzt sich das Amid, indem Ammoniak entwickelt wird und Anilin sich abspaltet. Vorausichtlich entsteht dabei gleichzeitig Milchsäure.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	65.85	65.24	65.12	—
H ₁₂	12	7.32	7.54	7.99	—
N ₂	28	17.07	—	—	17.47
O	16	9.76	—	—	—
	164	100.00			

 α -Anilidopropionsäure, CH₃---CH(NHC₆H₅)---COOH.

Das α -Anilidopropionsäureamid ist in die correspondirende Säure am besten durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure umzuwandeln. Die Reaction ist beendet, sobald der beim Versetzen einer Probe der salzsauren Lösung entstehende Niederschlag sich in überschüssigem Ammoniak leicht wieder löst. Man neutralisirt darauf die saure Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak, wobei die α -Anilidopropionsäure sich als weisse Krystallmasse ausscheidet. Sie löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in Blättchen, welche bei 162° schmelzen und sich in Berührung mit der Luft hell roth färben. Die wässrige Auflösung der Säure reagirt schwach sauer. Von Alkohol wird die α -Anilidopropionsäure leicht, von Aether, Benzol und Chloroform schwierig aufgenommen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie unzersetzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	65.46	65.59	—	—
H ₁₁	11	6.67	7.06	—	—
N	14	8.48	—	9.01	8.87
O ₂	32	19.39	—	—	—
	165	100.00			

Die α -Anilidopropionsäure besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Aus ihrer Auflösung in heisser, concentrirter Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz derselben in kleinen, gekreuzten Prismen ab. Dasselbe wird durch Wasser in Salzsäure und die freie Anilidosäure zerlegt.

Aus einer Auflösung der α -Anilidopropionsäure in verdünntem Ammoniak werden durch Bleiacetat, Silbernitrat, Zinksulfat und Quecksilberchlorid weisse Niederschläge gefällt. Das Silbersalz zersetzt sich leicht beim Erhitzen. Durch Kochen der α -Anilidopropionsäure mit Wasser und Calciumcarbonat bezw. Baryumcarbonat lässt sich das Calcium-, resp. Bariumsalz derselben darstellen; beide sind in krystallisirtem Zustande zu erhalten, wenn man aus ihren wässrigen Lösungen das Wasser bei niederer Temperatur verdunsten lässt.

Genau ebenso wie die beschriebenen Anilidoderivate können die entsprechenden *p*- und *o*-Toluidoderivate der Propionsäure gewonnen werden. Die bei der Darstellung derselben in Frage kommenden Reactionen verlaufen in durchaus gleicher Weise, wie die soeben geschilderten; wir beschränken uns daher im Folgenden darauf, die Eigenschaften der bezüglichen Verbindungen kurz anzuführen.

α-p-Toluidopropionitril, $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NHC}_7\text{H}_7)\text{---CN}$.

Das *α-p*-Toluidopropionitril krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, welche bei 81—82° schmelzen. Die Verbindung ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, von siedendem Wasser wird sie nur schwierig aufgenommen, indem ein kleiner Theil derselben unter Abspaltung von cyanwasserstoffsäurem Toluidin zersetzt wird. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst sich die Substanz leicht. Aus der Auflösung in kalter, concentrirter Salzsäure wird sie durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Erhitzt man die Lösung, so entwickelt sich Blausäure und in der Lösung ist salzsaures *p*-Toluidin nachzuweisen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₀	120	75.00	74.75	—
H ₁₂	12	7.50	7.87	—
N ₂	28	17.50	—	17.91
	160	100.00		

α-p-Toluidopropionsäureamid, $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NHC}_7\text{H}_7)\text{---CONH}_2$.

Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in platten Nadeln, welche bei 145° schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwierig in kaltem und leichter in siedendem Wasser. Schon beim Kochen mit Wasser und noch leichter beim Erhitzen mit Alkalilauge spalten sich daraus geringe Mengen von *p*-Toluidin ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₀	120	67.41	67.13	—
H ₁₄	14	7.87	7.94	—
N ₂	28	15.73	—	16.17
O	16	8.99	—	—
	178	100.00		

α-p-Toluidopropionsäure, $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NHC}_7\text{H}_7)\text{---COOH}$.

Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 152° schmelzenden Blättchen, welche leicht Wasser anziehen und an

der Luft gelb werden. Sie löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, aber schwierig in Aether. Bei vorsichtigem Erhitzen ist sie unzersetzt sublimierbar und verbreitet dabei einen äusserst unangenehmen Geruch.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₀	120	67.04	67.18	66.90	—
H ₁₃	13	7.26	8.08	7.63	—
N	14	7.82	—	—	8.57
O ₂	32	17.88	—	—	—
	179	100.00			

Die wässrige Lösung der α -*p*-Toluidopropionsäure reagiert deutlich sauer. Die Substanz verbindet sich mit Säuren zu unbeständigen, durch Wasser leicht zerlegbaren Salzen. Aus ihrer Lösung in verdünntem Ammoniak wird durch Bleiacetat ein weisses, amorphes Bleisalz, durch Silbernitrat ein weisses, leicht zersetzbares Silbersalz, durch Zinksulfat ein sehr voluminöses Zinksalz und durch Kupfersulfat ein in schönen, blaugrün gefärbten Blättchen krystallisirendes Kupfersalz gefällt.

 α -*o*-Toluidopropionitril, CH₃---CH(NHC₇H₇)---CN.

Die Verbindung wird nicht sofort krystallisiert, sondern zunächst als Oel erhalten, wenn man die mit *o*-Toluidin digerirte wässrige Lösung von Acetaldehydcyanhydrin erkalten lässt. Die Krystallisation tritt aber ein, sobald man geringe Mengen von *o*-Toluidin, welche sich in dem ausgeschiedenen Oel noch befinden, durch Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure in Lösung bringt. Das α -*o*-Toluidopropionitril schmilzt bei 72—73° und zeigt im Uebrigen dieselben Eigenschaften wie die analog zusammengesetzte *p*-Toluido-Verbindung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	120	75.00	74.96	—
H ₁₂	12	7.50	7.86	—
N ₂	28	17.50	—	17.67
	160	100.00		

 α -*o*-Toluidopropionsäureamid,
CH₃---CH(NHC₇H₇)---CONH₂.

Behufs Umwandlung des Nitrils in diese Verbindung muss man das erstere sehr allmählich in kalt gehaltene, concentrirte Schwefelsäure eintragen und die Lösung längere Zeit (ca. 36 Stunden) sich

selbst überlassen, bevor man sie in Wasser giesst und das gebildete Amid mit Ammoniak fällt. Wenn man die Lösung in concentrirter Schwefelsäure auch nur gelinde erwärmt, so tritt eine tiefgreifende Zersetzung ein. Das α -*o*-Toluidopropionsäureamid krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, welche bei 125° schmelzen. Es stimmt sonst in seinen Eigenschaften mit dem α -*p*-Toluidopropionsäureamid überein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	67.41	67.16	—
H ₁₄	14	7.87	8.32	—
N ₂	28	15.73	—	16.09
O	16	8.99	—	—
	178	100.00		

α -*o*-Toluidopropionsäure, CH₃ · CH(NHC₇H₇) · COOH.

Die α -*o*-Toluidopropionsäure ist bis jetzt nur als weisse, krystallinische Masse erhalten worden. Sie ist weit leichter zersetzlich als die entsprechende *p*-Toluidosäure, stimmt aber abgesehen davon in ihren Eigenschaften mit dieser überein.

Die angeführten Versuche zeigen zur Genüge, dass auch das Hydroxyl des Acetaldehydcyanhydrins sich leicht gegen einen Rest des Anilins, sowie der Toluidine austauschen lässt.

Da die Homologen des Acetaldehyds sich fast immer ebenso wie der Acetaldehyd verhalten, so darf man erwarten, dass mit Hülfe der beschriebenen Reactionen sich allgemein Anilido- und Toluidosäuren aus aliphatischen Aldehyden darstellen lassen.

414. Ferd. Tiemann: Ueber α -Anilidoisobuttersäure, ihr Amid und Nitril.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXVIII; vorgetr. vom Verfasser.)

Es erübrigt noch, darzuthun, ob die Cyanhydrine der Ketone sich in ähnlich glatter Weise, wie die Cyanhydrine der Aldehyde, mit Anilin zu Anilidonitrilen umsetzen. Ich habe zu dem Ende einige Versuche mit dem Cyanhydrin des Acetons angestellt, über welche ich im Folgenden berichte.

Das von mir benutzte Acetoncyanhydrin ist durch Einwirkung von Salzsäure auf gepulvertes, mit einer concentrirten, ätherischen Lösung von Aceton überschichtetes Cyankalium dargestellt worden.