

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.

α -Anilidoisobuttersäurenitril, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{---CN}$.

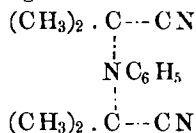
Wenn man die erhaltene ätherische Lösung des Acetocyanyhydrins mit Anilin in einer verschlossenen Selterwasserflasche einige Stunden bei 100° digerirt, indem man auf 3 Moleküle des zur Bereitung des Acetocyanyhydrins angewandten Acetons ca. 2 Moleküle Anilin einwirken lässt, so scheidet sich Wasser ab, und beim Verdunsten des Aethers aus der darüber stehenden ätherischen Lösung bleibt eine Krystallmasse zurück, welche aus nahezu reinem α -Anilidoisobuttersäurenitril besteht.

Die Verbindung ist durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht zu reinigen; sie wird dadurch in langen, weissen, glänzenden Prismen erhalten, die bei $93\text{---}94^\circ$ schmelzen. Sie löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether und Benzol. Schon beim Kochen mit Wasser tritt eine theilweise Zersetzung der Substanz unter Abspaltung von Blausäure und Anilin ein; durch einen Zusatz von Alkalilauge oder Salzsäure zu der heissen Flüssigkeit wird das Zerfallen der Verbindung in Aceton, Blausäure und Anilin erheblich beschleunigt. In kalter concentrirter Salzsäure aber löst sich der Körper auf, ohne Zersetzung zu erleiden, und wird aus dieser Auflösung durch Ammoniak oder Alkalien unverändert wieder gefällt.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	120	75.00	74.16	74.82	—	—
H_{12}	12	7.50	8.02	7.87	—	—
N_2	28	17.50	—	—	18.09	17.34
	160	100.00				

Die Substanz ist äusserst schwer verbrennlich. Sie ist häufig analysirt worden. Für den Kohlenstoff wurden dabei mehrfach Werthe gefunden, welche zwischen 73.3 und 74.2 pCt. schwankten. Diese Ergebnisse der Analyse hatten mich zunächst zu der Vermuthung geführt, dass die fragliche Verbindung ein nach der Formel:

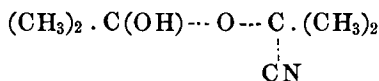


zusammengesetztes, phenylirtes Imidonitril sei, welchem die folgenden Zahlen entsprechen würden:

C_{14}	168	74.00
H_{17}	17	7.50
N_3	42	18.50
	227	100.00

Da die Umsetzung des Anilins mit dem Cyanhydrin des Acetons unter geeigneten Bedingungen äusserst glatt erfolgt, ohne dass dabei eine Spur von Anilin unzersetzt bleibt, so lässt sich die soeben aufgeworfene Frage besser noch als durch die Elementaranalyse entscheiden, indem man quantitativ bestimmt, wieviel von dem krystallisirten Reactionsproducte aus einer bestimmten Menge Anilin erhalten wird. Man muss hierbei von dem Anilin ausgehen und einen Ueberschuss von dem Acetoncyanhydrin anwenden, da, wie weiter unten näher erläutert werden soll, das zum Versuch angewandte Aceton niemals vollständig in das entsprechende Cyanhydrin umgewandelt wird. Der Versuch ergab nun, dass unter diesen Bedingungen aus 16 g Anilin 26 g von der bei 93—94° schmelzenden Substanz erhalten werden. Wenn das Anilin in das α -Anilidoisobuttersäurenitril umgewandelt wird, so soll das Reactionsproduct 27.5 g wiegen, während sein Gewicht 39.05 g betragen müsste, wenn das fragliche phenylirte Imidonitril entstanden wäre. In der von dem Reactionsproduct abfiltrirten Flüssigkeit liessen sich irgend wie erhebliche Mengen von dem Reactionsproduct oder von unzersetztem Anilin nicht mehr nachweisen. Das erhaltene Resultat spricht daher unzweideutig dafür, dass das α -Anilidoisobuttersäurenitril und nicht das oben erwähnte, hypothetische, phenylirte Imidonitril das Product der bezüglichen Reaction ist.

Es ist bereits erwähnt worden, dass man bei der Bereitung des α -Anilidoisobuttersäurenitrils auf 3 Moleküle Aceton nur etwa 2 Moleküle und nicht genau die äquivalente Menge von Anilin anwenden darf, da das Aceton niemals vollständig in das entsprechende Cyanhydrin umgewandelt wird. Die Beobachtung, dass bei Verwendung genau äquivalenter Mengen von Aceton und Anilin immer eine beträchtliche Quantität des letzteren unzersetzt bleibt, liess es fraglich erscheinen, ob bei der Einwirkung von Blausäure auf Aceton überhaupt das normale, nach der Formel: $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \text{---} \text{CN}$, zusammengesetzte Cyanhydrin gebildet werde oder ob dabei das von F. Urech ¹⁾ beschriebene Diacetoncyanhydrin:



als alleiniges Reactionsproduct entstehe. Auch diese Frage habe ich mit Hülfe der obigen Reaction zu entscheiden versucht.

Wenn das Aceton bei der Einwirkung von Blausäure ausschliesslich in Diacetoncyanhydrin übergeht und dieses sich mit Anilin zu dem obigen Nitril umsetzt, so sollten aus 20 g Aceton durch Behandlung mit Blausäure und Digeriren des Reactionsproductes mit überschüssigem Anilin nur 27.6 g α -Anilidoisobuttersäurenitril entstehen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 255.

Unter den angegebenen Bedingungen sind aber aus 20 g Aceton 37.2 g von der fraglichen Verbindung erhalten worden. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Blausäure auf Aceton auch das normale Cyanhydrin desselben gebildet wird, wie ich¹⁾ dies bereits aus den Ergebnissen früherer Versuche gefolgert habe. Dass aber die Umwandlung eine nur unvollständige ist, erhellt ebenfalls aus dem soeben mitgetheilten Versuchsergebniss, da, eine vollständige Umwandlung vorausgesetzt, aus 20 g Aceton 55.15 g α -Anilidoisobuttersäurenitril entstehen sollten, während davon thatsächlich, wie angeführt, nur 37.2 g erhalten worden sind.

α -Anilidoisobuttersäureamid, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5) \text{---} \text{CONH}_2$.

Das α -Anilidoisobuttersäurenitril wird durch concentrirte Schwefelsäure leicht in das entsprechende Amid umgewandelt. Man verfährt genau wie bei der Darstellung von α -Anilidopropionsäureamid aus α -Anilidopropionitril²⁾. Das α -Anilidoisobuttersäureamid ist eine in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz, deren Schmelzpunkt bei 137° liegt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser und Säuren und wird aus sauren Auflösungen durch Ammoniak gefällt.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₀	120	67.41	67.13	67.34	—
H ₁₄	14	7.87	8.40	7.98	—
N ₂	28	15.73	—	—	16.30
O	16	8.99	—	—	—
	178	100.00			

α -Anilidoisobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5) \text{---} \text{COOH}$.

Das α -Anilidoisobuttersäureamid geht in die entsprechende Säure über, wenn man dasselbe in Salzsäure löst und die Auflösung am Rückflusskühler mehrere Stunden gelinde erhitzt. Man dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht aus dem Rückstande den darin vorhandenen Salmiak mit Wasser aus. Die dabei ungelöst bleibende α -Anilidoisobuttersäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in concentrirch gruppirten, strahligen, farblosen Nadeln erhalten, welche bei 184—185° schmelzen. Sie löst sich in Wasser ziemlich leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Wässrige Lösungen derselben setzen erst nach starkem Eindampfen Krystalle ab. Die Verbindung wird auch von Alkohol, sowie Aether leicht aufgenommen und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1971.

²⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung von Ferd. Tiemann und R. Stephan.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₀	120	67.04	67.04	—	—
H ₁₃	13	7.26	7.55	—	—
N ₄	14	8.82	—	8.37	8.94
O ₂	32	17.88	—	—	—
	179	100.00			

Eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) giebt die folgenden Reactionen:

Zinksulfat fällt ein weisses, krystallinisches Zinksalz, welches sich auf Zusatz von Wasser löst. Kupfersulfat erzeugt eine tiefgrüne Färbung, die selbst in äusserst verdünnten Lösungen von α -anilidoisobuttersaurem Ammoniak noch eintritt; Silbernitrat ruft eine weisse Fällung hervor, welche sich in Wasser löst; die Lösung scheidet nach einiger Zeit einen prachtvollen Silberspiegel ab. Bleiacetat fällt ein sehr schwer lösliches, weisses, krystallinisches Bleisalz.

Die α -Anilidoisobuttersäure wird auch von Salzsäure leicht aufgenommen, das salzsaure Salz derselben ist aber eine äusserst unbeständige Verbindung.

Die im Vorstehenden erläuterten Reactionen dürften sich allgemein zur Darstellung von Anilidosäuren aus den Cyanhydrinen von Ketonen verwenden lassen. Durch Versuche, welche ich gemeinschaftlich mit K. Piest¹⁾ ausgeführt habe, ist nachgewiesen worden, dass das Phenylsarkosin, $C_6H_5 \text{---} CH(NHCH_3) \text{---} COOH$, aus dem Benzaldehydcyanhydrin zu erhalten ist; weitere Versuche sollen angestellt werden, um zu ermitteln, ob man auch von den Cyanhydrinen der aliphatischen Aldehyde, sowie von denen der Ketone aus zu alkylsubstituirten Amidosäuren gelangen kann.

415. Ferd. Tiemann und R. Ludwig; Ueber den Methoxybenzaldehyd und einige seiner Derivate.

[Aus d. Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXIX: vorgetr. von Hrn. Tiemann.]

Der Methoxybenzaldehyd ist vor einiger Zeit auf Veranlassung des einen von uns von B. Sandmann²⁾ durch partielle Reduction von Methoxybenzoesäure in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam dargestellt worden. Er bildet sich in diesem Falle neben dem von v. d. Velden³⁾ näher untersuchten Methoxybenzylalkohol, von welchem er durch Ueberführen in die Natriumbisulfit-Doppelverbindung zu

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1982.

²⁾ Diese Berichte XIV, 969.

³⁾ Journ. prakt. Chemie, N. F., XV, 165.