

158. Aug. Bernthsen: Ueber die Bildung von Nitrilbasen aus organischen Säuren und Aminen.

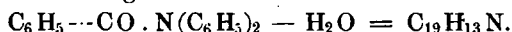
[Vorläufige Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. März.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich über eine eigenthümliche Base berichtet, welche ich schon früher²⁾ als Spaltungsprodukt des Benzenylisodiphenylamidins, $C_6H_5 \cdots C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{array}$, beobachtet hatte, und welche

ich nunmehr auch aus dem Benzoyldiphenylamin, $C_6H_5 \cdots C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{array}$ durch Wasserentziehung mittelst Chlorzink darstellen konnte:



Die Verfolgung dieser Reaktion musste naturgemäss zu der interessanten Frage führen, ob die Bildung dieser Nitrilbase auch direkt aus Benzoësäure und Diphenylamin nach der Gleichung:



vor sich gehen könne. Es wurde bereits in meiner vorigen Mittheilung auf die Möglichkeit einer solchen Reaktion hingewiesen.

Die aufgeworfene Frage kann, wie meine gemeinsam mit Hrn. Dr. Fritz Bender angestellten Versuche ergeben haben, für die besprochene Base in der That bejaht werden.

Erhitzt man ein Gemisch gleich vieler Moleküle Benzoësäure und Diphenylamin mit der geeigneten Menge Chlorzink auf höhere Temperaturen, so erhält man je nach den Versuchsbedingungen mehr oder minder beträchtliche, bis zu etwa 48 pCt. der Theorie betragende Mengen einer Base, die sich leicht rein darstellen lässt, und deren Eigenschaften keinen Zweifel übrig lassen, dass sie mit der früher beschriebenen Base $C_{19}H_{13}N$ identisch ist. Die Leichtigkeit ihrer Bildung gestattete uns die mühelose Darstellung grösserer Mengen.

Diese Bildung einer Nitrilbase aus organischen Säuren und Aminen ist, wie vorauszusehen war, keineswegs auf Benzoësäure und Diphenylamin beschränkt, sondern offenbar eine allgemeinere Reaktion. Es konnte bereits festgestellt werden, dass auch ein Gemisch von Ameisensäure und Diphenylamin, sowie fertig gebildetes Formyldiphenylamin, $HCO \cdot N(C_6H_5)_2$, beim Erhitzen mit Chlorzink — leider in nur geringer Menge — eine Base geben, welche durch einen äusserst brennenden Geschmack ausgezeichnet ist. Sie bildet

¹⁾ Diese Berichte XV, 3011.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 19.

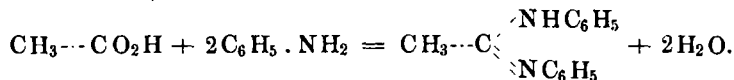
ein leicht lösliches salzsaures Salz und ein gelbgrünes Platinsalz, und wird aus der Lösung des ersteren durch Ammoniak als weisses, kristallinisches Pulver abgeschieden. Vorläufige Analysen lassen darauf schliessen, dass sie der Base $C_{19}H_{13}N$ analog zusammengesetzt ist und somit die Formel $C_{13}H_9N$ besitzt. Sie erscheint hiernach isomer mit Döbner's Phenylbenzonnitril (s. u.).

Die Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von Diphenylamin und einer dritten Säure, dem Eisessig, ist mittlerweile von O. Fischer¹⁾ — im Anschluss an seine mit Rudolph²⁾ ausgeführte Untersuchung des Flavanilins — studirt worden. Meiner schon ausgesprochenen Vermuthung gemäss hat sich für die hierbei entstehende Base die durch Dampfdichtebestimmung bestätigte Formel $C_{14}H_{11}N$ ergeben; sie ist daher gleich zusammengesetzt und voraussichtlich identisch mit der Base, welche ich früher aus Aethenylisodiphenylamidin, $CH_3 \cdots C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$, resp. gelegentlich der Darstellung des letzteren in geringen Mengen erhalten habe³⁾. Sie entspricht also bezüglich ihrer Bildungsweise ganz der Base $C_{19}H_{13}N$; wie weit die Analogie geht, kann natürlich erst durch das weitere Studium festgestellt werden, das mir Hr. O. Fischer freundlichst überlassen hat.

So sieht man sich also anscheinend einer ganzen Klasse neu darstellbarer mit den gewöhnlichen Säurenitrilen isomerer Verbindungen gegenüber, deren Zahl sich durch Untersuchung des Verhaltens mehrbasischer Säuren (wie Phtalsäure), und secundärer Basen, die Radikale der aliphatischen Reihe enthalten (z. B. Aethylanilin) wohl beträchtlich vermehren wird.

Tertiäre Basen verhalten sich nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen gegen Säuren plus Chlorzink anders wie Diphenylamin.

Bezüglich der primären Basen ist bekannt, dass sie mit Säuren und einem wasserentziehenden Mittel (Chlorphosphor) behandelt, Amidine liefern, z. B.



So wie indess aus Benzoësäure und Anilin unter gewissen Bedingungen kein Amidin, sondern Diamidotriphenylcarbinol entsteht, ist es auch nicht unmöglich, dass unter wieder anderen Bedingungen (durch

¹⁾ Diese Berichte XVI, 74.

²⁾ Diese Berichte XV, 1505.

³⁾ Vergl. meine vorige Mittheilung; ferner Ann. Chem. Pharm. 192, 29.

Chlorzink, und Verwendung gleich vieler Moleküle Säure und Base, resp. präformirten Benzanilids) die Reaktion in ähnlicher Weise wie bei Benzoëssäure plus Diphenylamin verlaufen und zu einer Nitrilbase (resp. Nitrilverbindung) führen wird. Man könnte dann die Bildung des Döbner'schen Phenylbenzonnitrils¹⁾, $C_6H_5-C \begin{matrix} \nearrow C_6H_4 \\ | \\ \searrow N \end{matrix}$, oder eines

Isomeren oder Polymeren desselben erwarten.

Beim Acetanilid ist eine solche Wasserabspaltung durch Chlorzink schon von Rudolph und Fischer²⁾ ausgeführt worden; in Folge der Gegenwart des Acetyls konnte sich in diesem Fall ein Chinolin-kern constituiren, während aus Benzoëssäure und Anilin, resp. Benzanilid voraussichtlich kein Chinolinderivat entstehen, die Reaktion also nicht in analoger Weise wie beim Acetanilid verlaufen kann.

Die obigen Ausführungen deuten kurz an, nach welchen Richtungen hin weitere Untersuchungen im Gange sind resp. angestellt werden sollen. Die Fragen nach der Constitution der entstehenden Nitrilbasen ist zunächst bei der leicht zugänglichen Verbindung $C_{19}H_{13}N$ von Hrn. Fritz Bender und mir in Angriff genommen worden.

159. Adolf Baeyer: Ueber das Nitrosooxindol und das Nitrosoindoxyl.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 31. März.)

Die Angaben, welche Herr Gabriel³⁾ in dem letzten Hefte der Berichte über die Synthese des Nitrosooxindols aus Isatin und Hydroxylamin gemacht hat, veranlassen mich zu der Mittheilung, dass ich dieselbe Beobachtung schon vor längerer Zeit gemacht und darauf hin mit den Herren Comstoch und Sapper und unter Zustimmung meines Freundes Victor Meyer eine Untersuchung über die Constitution des Nitrosooxindols und des isomeren Nitrosoindoxyls begonnen habe. Der Weg, welcher zu diesem Zwecke eingeschlagen worden, ist derselbe, welcher zu der Aufklärung der Natur des Isatins geführt hat⁴⁾, nämlich die Untersuchung der Aetherarten. Hierbei

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 276.

²⁾ l. c.

³⁾ Diese Berichte XVI, 518.

⁴⁾ Baeyer und Oekonomides. Diese Berichte XV, 2093.