

Auch das Studium der Einwirkung von Anilin auf Aethylmalonylchlorid, $\text{ClCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, habe ich bereits begonnen. Lässt man beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur in Benzollösung auf einander wirken, so fällt aus dieser neben salzsaurem Anilin ein aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirender Körper aus. Derselbe schmilzt bei $208-210^\circ$, einmal geschmolzen erstarrt er nicht wieder. Er löst sich in Natronlauge und Ammoniak, schwieriger in kohlen-saurem Natron. Die Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt. Die durch Schütteln mit Salzsäure von überschüssigem Anilin befreite Benzollösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen zähflüssigen Syrup, dessen Untersuchung fortgesetzt werden soll, sobald grössere Mengen dargestellt sein werden.

Ich gedenke die Untersuchung der Einwirkung von Aminbasen auf Aethylmalonylchlorid und alkylirte Aethylmalonylchloride, deren Studium von Freund bis jetzt noch nicht in Angriff genommen ist, fortzusetzen; auch werde ich in Verfolgung der oben ausgesprochenen Idee die Untersuchung des Einflusses wasserentziehender Mittel auf Malon-anilsäure und analog constituirte Körper weiter führen, ein Gebiet, auf welches Freund seine Untersuchungen — wie ich aus dem schliessen muss, was er über die Richtung sagt, die er denselben zu geben gedenkt — nicht ausdehnen wird.

Kiel, den 30. Januar 1884.

67. P. Friedlaender: Ueber eine Bildung von Paraamidobenzylcyanid.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 1. Februar.)

Vor einiger Zeit beobachteten C. Mähly und ich ¹⁾ die Bildung einer Base $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$, welche in beträchtlicher Menge (ca. 30 pCt. der Theorie) bei der Reduktion des Paranitrophenylnitroacrylsäureäthers neben dem als Hauptprodukt entstehenden Paraamidophenylalanin auftritt. Nachdem die Anwesenheit nur einer (Para-) Amidogruppe durch verschiedene Reaktionen constatirt war, wurde die Vermuthung ausgesprochen, die Base möchte der Klasse der von Städcl mit dem Namen Amphinitrile bezeichneten Verbindungen

angehören und die Atomgruppierung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{CH} \text{ --- } \text{CH} \\ \diagdown \text{N} \text{H}_2 \end{array}$ besitzen, deren Zustandekommen durch Reduktion von



¹⁾ Diese Berichte XV.

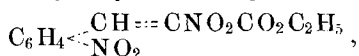
leicht erklärlich ist. Eine nähere Untersuchung hat indessen sehr bald das Irrthümliche dieser Ansicht ergeben; nachstehende Versuche lassen die Verbindung unzweifelhaft als Paramidobenzylcyanid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CN} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ erscheinen; die Nitrokohlenstoffgruppe $-\text{C}-\text{NO}_2-$ geht bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure in die Cyangruppe über und nur die eigenthümliche, meines Wissens bis dahin noch nicht beobachtete Art der Reduktion ist die Ursache, weshalb der Annahme eines derartigen Verlaufs der Reaktion anfänglich keine Beachtung geschenkt wurde. Der Nachweis hierfür lässt sich leicht auf zwei Wegen führen.

Die Verbindung wurde im Rohr mit überschüssiger Salzsäure zwei Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Verdampfen der Lösung scheiden sich auf Zusatz von Natriumacetat glänzende hellgelbe Blättchen aus, welche sich durch ihre Löslichkeit in Alkalien und Säuren als Amidosäure charakterisiren, ferner den Schmelzpunkt 197° , sowie alle Eigenschaften zeigen, welche Radziszewski¹⁾ und Bedson²⁾ für die Paraamidophenyllessigsäure angeben. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_9NO_2$	Gefunden
C	63.57	63.89 pCt.
H	5.96	5.93 »

Reducirt man andererseits Paranitrobenzylcyanid mit Zinn und Salzsäure, so erhält man ein Paraamidobenzylcyanid, das sich mit der aus Dinitrozimmtsäureäther erhaltenen Verbindung in jeder Beziehung als identisch erwies. Kurze Angaben über die Darstellung der Verbindung auf diesem Wege liegen bereits vor³⁾. Eine ausführlichere Beschreibung derselben gab Gabriel⁴⁾, dessen Angaben mit den unserigen vollständig übereinstimmen.

In analoger Weise verhält sich bei der Reduktion der kürzlich dargestellte Metanitrophenylnitroacrylsäureäther



über den ich nähere Mittheilungen in Bälde an anderer Stelle zu geben gedenke. Auch hier wurde neben anderen Produkten die Bildung von Metaamidobenzylcyanid nachgewiesen. Ein Repräsentant der »Amphi-

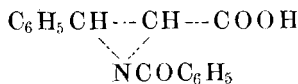
1) Diese Berichte II, 209.

2) Chem. Soc. 37, 92.

3) Czumpelik, diese Berichte III, 474.

4) Diese Berichte XV, 834.

nitrile^e fehlt daher vorläufig noch, wenn nicht die kürzlich von J. Plöchl¹⁾ beschriebene Benzoylimidozimmtsäure



als ein (reducirtes) Derivat eines solchen zu betrachten ist. Jedenfalls jedoch scheint die Tendenz zur Bildung eines dreiatomigen Kohlenstoffringes, wenn es gestattet ist, aus der bei abnehmender Zahl der Kohlenstoffatome zunehmenden Unbeständigkeit derartiger ringförmiger Gruppierungen (beispielsweise Hydrocarbostyryl — Oxindol — Anthranil) einen Schluss zu ziehen, eine sehr geringe zu sein.

68. H. B. Hill: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die Mucobromsäure.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Vor längerer Zeit haben O. R. Jackson und ich die Spaltung der Mucobromsäure durch überschüssiges Baryhydrat in Ameisensäure und Dibromacrylsäure beschrieben²⁾. Es bildet sich unter diesen Umständen durch weitere Zerlegung der Dibromacrylsäure viel Brompropionsäure. Spätere Versuche, welche die Erzielung einer besseren Ausbeute an Dibromacrylsäure zum Zwecke hatten, zeigten, dass die Reaktion auf ganz andere Weise verläuft, sobald man irgend welchen grossen Ueberschuss an Alkali vermeidet. Da vorläufige Bestimmungen mich bald überzeugten, dass in diesem Falle das Hauptprodukt eine zweibasische vier Kohlenstoffatome enthaltende Säure war, schien es mir wünschenswerth, dieselbe näher kennen zu lernen. Durch die Anwendung von Baryhydrat gewinnt man am leichtesten ein reines Produkt. Vertheilt man Mucobromsäure in wenig Wasser, neutralisirt mit Baryhydrat und fügt alsdann Barytwasser allmählich zu, so sieht man die alkalische Reaktion zuerst rasch, später langsam verschwinden. Hat man schliesslich anderthalb Moleküle Baryhydrat auf ein Molekül Mucobromsäure zugesetzt, so lässt man die alkalische Flüssigkeit über Nacht stehen und entfernt alsdann einen etwa noch bleibenden Ueberschuss an Baryhydrat durch Kohlensäure. Wird die filtrirte Lösung (etwa 300 ccm auf 10 g Mucobromsäure) mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, so erhält man in reichlicher Menge

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2817.

²⁾ Diese Berichte XI, 1673.