

## Mittheilungen.

### 351. Arnold Reissert: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Cyanhydrine von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Aceton.

(Aus dem Berl. Univ -Laborat. No. DLV; vorgetragen vom Verfasser.)

Durch Untersuchungen von Ferd. Tiemann und K. Piest<sup>1)</sup>, Ferd. Tiemann und R. Stephan<sup>2)</sup> und Ferd. Tiemann<sup>3)</sup> ist dargethan worden, dass die bei der Einwirkung von Blausäure auf Aldehyde und Ketone entstehenden Oxynitrile ihr Hydroxyl mit bemerkenswerther Leichtigkeit gegen den Anilinrest:  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ , austauschen und dass die so gebildeten Anilidonitrile ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Bereitung von im Ammoniakrest phenylirten Amidosäuren und Abkömmlingen derselben sind.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann habe ich es unternommen, die Reactionen zu studiren, welche bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen stattfinden, und die Producte dieser Reactionen näher zu charakterisiren. Ich habe zunächst mit den Cyanhydrinen des Benzaldehyds, Acetaldehyds und Acetons Versuche angestellt und dabei die nachstehend verzeichneten Resultate erhalten.

#### Reaction von Phenylhydrazin auf Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril).

Benzaldehydcyanhydrin, dargestellt durch Einwirkung von nasirender Blausäure auf in Aether gelösten Benzaldehyd und Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur, wurde mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Es trat sofort Wärmeentwicklung ein und bald begann eine Ausscheidung von Krystallen. Die Lösung roch stark nach Blausäure und die abgesaugten Krystalle erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als das bereits von E. Fischer<sup>4)</sup> dargestellte, bei  $152.5^{\circ}$  schmelzende Benzylidenphenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ . Dieselbe Verbindung wurde erhalten, wenn man die Lösung sogleich in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2028.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2034.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2039.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 134.

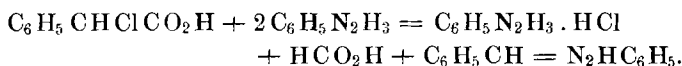
einer Selterwasserflasche mehrere Stunden im Wasserbade digerirte. Das Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril) wird mithin unter den angeführten Bedingungen durch Phenylhydrazin unter Abspaltung nicht nur von Wasser, sondern auch von Blausäure zersetzt. Darauf versuchte ich, durch Zusatz von starker (50procentiger) Blausäure zu der ätherischen Lösung des fertig gebildeten Benzylidenphenylhydrazins ein Additionsproduct zu erhalten, jedoch immer mit negativem Erfolge. Bei dem zuletzt beschriebenen Versuche trat eine theilweise Verkohlung der Substanz ein, doch konnte selbst nicht die geringste Spur einer neuen Verbindung nachgewiesen werden.

Endlich wurde noch ein Versuch gemacht, um zu der von dem erwarteten Nitril sich ableitenden Phenyl-phenylhydrazidoessigsäure,  $C_6H_5 \cdot CHCO_2H$

, zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde eine alkoholische Lösung von Phenylchloroessigsäure ( $C_6H_5CHClCO_2H$ ) mit Phenylhydrazin in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Ich wandte auf ein Molekül Phenylchloroessigsäure zwei Moleküle Phenylhydrazin an. Das zweite Molekül dieser Base sollte zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure dienen. Nach etwa halb- bis einstündigem Digeriren fand eine reichliche Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin statt. Die davon abgesaugte und eingedampfte Lösung hinterliess eine roth gefärbte Masse, welche sich in absolutem Alkohol löste und nach dem Entfärben mit Thierkohle in glänzenden Blättchen auskrystallisirte. Eigenthümlicher Weise war auch diese Substanz, wie sich aus ihrem Schmelzpunkt, ihrer Spaltbarkeit in Benzaldehyd und Phenylhydrazin beim Kochen mit Säuren, sowie endlich durch die Analyse ergab, nichts anderes als Benzylidenphenylhydrazin. Die Verbrennung ergab folgende auf die Formel  $C_{13}H_{12}N_2$  stimmende Zahlen:

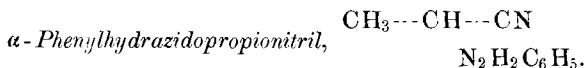
	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
$C_{13}$	156	79.59	78.88	—	pCt.
$H_{12}$	12	6.12	6.44	—	»
$N_2$	28	14.29	—	14.72	»
	196	100.00			

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Die stete Bildung von Benzylidenphenylhydrazin bei den angeführten Versuchen ist um so bemerkenswerther, als die Reaction des Phenylhydrazins auf die Cyanhydrine von Acetaldehyd und Aceton in durchaus anderem Sinne verläuft.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetaldehydcyanhydrin ( $\alpha$ -Milchsäurenitril).

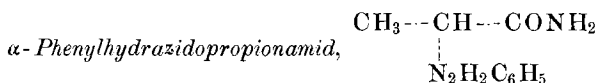


Acetaldehydcyanhydrin, dargestellt durch 4—5stündige Digestion von 45—50procentiger Blausäure mit der äquivalenten Menge Acetaldehyd im Wasserbade, wurde mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Es wird dabei eine homogene, klare Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich nach vierstündigem Digeriren in einer Selterwasserflasche bei schliesslich bis zum Siedepunkt des Wassers gesteigerter Temperatur ein trübes, rothes Oel und eine wässrige Schicht abscheidet. Das erstere wird in wenig Aether aufgenommen und die ätherische Schicht von der wässrigen getrennt. Aus der ätherischen Lösung gewinnt man durch Verdunsten des Aethers harte, röthlich gefärbte Krystalle, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Ligroin entfärbt werden. Die Analyse der so dargestellten Verbindung stimmt auf die Formel  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3$ .

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
$\text{C}_9$	108	67.08	66.83	—	
$\text{H}_{11}$	11	6.83	7.09	—	»
$\text{N}_3$	42	26.09	—	26.51	»
	161	100.00			

Die Verbindung ist somit das Nitril der  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH---CN} \\ | \\ \text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  Die Substanz schmilzt in reinem Zustande bei

$58^\circ$ , löst sich äusserst leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol, schwer in kaltem Ligroin und ist fast unlöslich in Wasser. Von Säuren wird sie aufgenommen und aus ihren sauren Lösungen durch Alkalien unverändert abgeschieden. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien wird Blausäure abgeschieden und Aethylidenphenylhydrazin gebildet. Dieses zerlegt sich bei fortgesetzter Einwirkung von Mineralsäuren weiter in Acetaldehyd und Phenylhydrazin. Die Substanz wird durch concentrirte Schwefelsäure unter Abscheidung einer kohligten Masse und Blausäureentwicklung zersetzt, wirkt aber auf Fehling'sche Lösung erst beim Erhitzen unter Abscheidung von Kupferoxydul ein.



Zur Ueberführung des Nitrils in das entsprechende Amid wird das erstere mit rauchender Salzsäure übergossen, in welcher es sich allmählich löst. Nach mehrtägigem Stehen kann in der mit Natron-

lauge übersättigten und darauf erhitzten Lösung Blausäure nicht mehr nachgewiesen werden. Beim Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak scheidet sich ein braunes, bald erstarrendes Oel ab. Die fest gewordene Masse wird auf einem Filter gesammelt und das Filtrat eingedampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol bleibt Salmiak ungelöst. Die behufs vollständiger Ausfällung des Salmiaks mit einer hinreichenden Menge Aether versetzte, vom Salmiak abfiltrirte, alkoholische Flüssigkeit dampft man zur Trockne, wodurch weitere Mengen des Reactionsproductes erhalten werden. Man löst dieselben zusammen mit der bei der Neutralisation ausgeschiedenen Masse in Salzsäure, filtrirt und fällt mit Ammoniak. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operationen und schliessliches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man eine Substanz in harten, weissen Krystallen, welche bei der Analyse mit der Formel des

$\alpha$ -Phenylhydrazidopropionamids: 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH---CONH}_2 \\ | \\ \text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 übereinstimmende Zahlen gegeben hat.

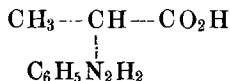
	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C <sub>9</sub>	108	60.34	60.26	—	»
H <sub>13</sub>	13	7.26	7.50	—	»
N <sub>3</sub>	42	23.46	—	23.70	»
O	16	8.94	—	—	
	179	100.00			

Die Substanz schmilzt bei 124<sup>o</sup>, ist schwer löslich in Benzol, Ligroin und Chloroform, etwas leichter in Aether, leicht in Alkohol und heissem Wasser. Mit Säuren bildet sie lösliche Salze, welche Fehling'sche Lösung beim Erhitzen reduciren.

$\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure, 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH---CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Längere Zeit mit Natronlauge am Rückflusskühler gekocht, geht das  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionamid allmählich unter Ammoniakentwicklung in Lösung. Wenn man die erhaltene alkalische Lösung mit Salzsäure neutralisirt, so fällt die gebildete  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure als gelbe Krystallmasse aus, welche sich beim Trocknen dunkel färbt und endlich vollständig verharzt. Um sie in reinem Zustande zu gewinnen, führt man sie durch Kochen mit gefälltem Calciumcarbonat in ihr Calciumsalz über. Aus der durch Thierkohle entfärbten, wässrigen Lösung desselben wird die Säure durch Salzsäure in Krystallen gefällt, welche in Berührung mit der Luft nicht mehr verändert werden. Durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gewinnt man

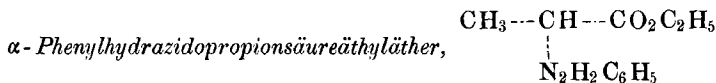
den Körper in glänzenden, weissen Nadeln. Die bei der Analyse der Substanz erhaltenen Zahlen stimmen mit den von der Formel:



verlangten Werthen überein.

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C <sub>9</sub>	108	60.00	60.10	—	
H <sub>12</sub>	12	6.67	6.81	—	»
N <sub>2</sub>	28	15.55	—	15.93	»
O <sub>2</sub>	32	17.78	—	—	»
	180	100.00			

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 187<sup>o</sup>, sie ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether, unlöslich in Ligroin. In Wasser löst sie sich beim Erhitzen, die Lösung röthet blaues Lackmuspapier. Salzsäure nimmt die Verbindung beim Kochen auf. Aus der mit etwas Ammoniak versetzten wässrigen Lösung der Säure fällt Bariumchlorid ein weisses, krystallinisches Salz. Das Calciumsalz scheidet sich nach längerem Stehen in Flocken ab, das Zinksalz krystallisirt in Nadeln aus.

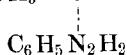


Um den Aethyläther der  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure zu erhalten, habe ich versucht, das Nitril derselben durch Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung von äquivalenten Mengen Nitrils und absoluten Alkohols zu verseifen. Nach der von A. Pinner und Fr. Klein<sup>1)</sup> entdeckten Reaction sollte sich hierbei zunächst ein Imidoäther bilden und dieser durch Wasser in den Säureäther überzuführen sein. Man gelangt jedoch in dem vorliegenden Falle auf dem soeben erwähnten Wege nicht zum Ziele, weil bei dem Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung von  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionitril alsbald das salzsaure Salz desselben ausfällt und dadurch der weiteren Einwirkung von Salzsäure und Alkohol entzogen wird. Der Aethyläther der  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure lässt sich jedoch leicht nach dem von R. Otto und H. Beckurts<sup>2)</sup> empfohlenen Verfahren aus dem obigen Nitril gewinnen. Wenn man eine Auflösung des  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionitrils in überschüssigem, absolutem Alkohol mit Salzsäuregas sättigt, so erstarrt die Flüssigkeit nach einiger

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1889 und XVI, 352.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1590.

Zeit zu einem gelben Krystallbrei. Die abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und getrocknet; sie bestehen aus dem salzsauren Salz einer basischen Verbindung, welche aus der wässrigen Lösung des Salzes durch Ammoniak als Oel gefällt wird. Dasselbe erstarrt allmählich über concentrirter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume. Die abgepresste Krystallmasse wird von Alkohol leicht aufgenommen. Wasser fällt aus dieser Lösung weisse, wollige Krystallnadeln, welche sich bei der Analyse als chemisch rein erwiesen und mit der Formel des Aethyläthers der  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure:



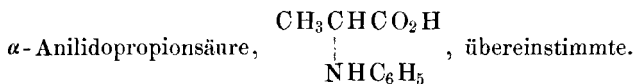
	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C <sub>11</sub>	132	63.46	63.31	—	>
H <sub>16</sub>	16	7.69	7.56	—	>
N <sub>2</sub>	28	13.46	—	13.70	>
O <sub>2</sub>	32	15.39	—	—	>
	208	100.00			

Der Aether schmilzt bei 116°, löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin, etwas schwerer in Aether und ist fast unlöslich in Wasser. Er reducirt Fehling'sche Lösung beim Erhitzen. Durch Kochen mit Natronlauge wird er verseift unter Bildung von  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure. Mit Salzsäure bildet der Aether ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz. Durch Verdunsten der wässrigen Lösung und Waschen mit Aether, dem ein wenig Alkohol zugesetzt ist, erhält man das Salz in reinem Zustande als weisses Pulver. Die Analyse ergab 1 Molekül Säure auf 1 Molekül des Aethers.

	Berechnet	Gefunden
HCl	14.93	14.85 pCt.

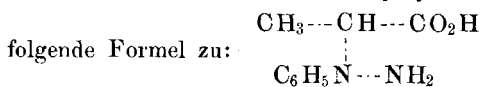
Um zu entscheiden, ob die  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure und ihre Derivate als symmetrische oder unsymmetrische secundäre Hydrazine aufzufassen sind, wurde sowohl das Amid, als auch der Säureäther in salzsaurer Lösung mit Zinn gekocht. Nach Analogie der Reduction des Phenylhydrazins musste hierbei eine Spaltung zwischen den zwei Stickstoffatomen des Hydrazinrestes eintreten, und der Propionsäurerest,  $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{H}$ , entweder mit dem Anilinrest:  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ , oder dem Ammoniakrest:  $\text{NH}_2$ , in Verbindung bleiben. In beiden Fällen habe ich eine Sprengung des Phenylhydrazinrestes constatiren können, und sowohl aus dem Amid, indem dasselbe gleichzeitig in die entsprechende Säure übergeht, als aus dem Aether, der zugleich verseift wird, als Endproduct der Reaction  $\alpha$ -Anilidopropionsäure

erhalten, welche in Schmelzpunkt (162<sup>0</sup>) und sonstigen Eigenschaften vollständig mit der von F. Tiemann und R. Stephan<sup>1)</sup> untersuchten

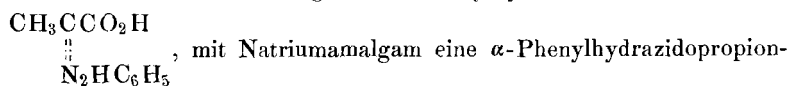


Als Zersetzungsproduct trat ausserdem in beiden Fällen nur Ammoniak auf. Es folgt aus dieser Umwandlung, dass der Propionsäurerest,  $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{H}$ , in der  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure mit

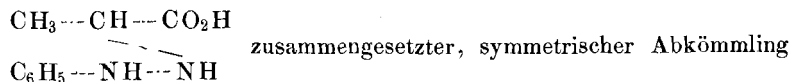
demselben Stickstoffatom, wie die Phenylgruppe, verbunden ist. Die beschriebenen Verbindungen sind demnach als unsymmetrische Hydrazinderivate aufzufassen. Der  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure kommt also



Emil Fischer und Fr. Jourdan<sup>2)</sup> haben vor einiger Zeit durch Reduction der von ihnen dargestellten Phenylhydrazinbrenztraubensäure,

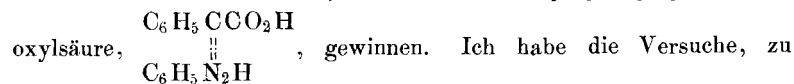


säure erhalten, welche bei 152—153<sup>0</sup> schmilzt und auch in den übrigen Eigenschaften erhebliche Abweichungen von der von mir untersuchten  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure zeigt. Voraussichtlich ist die von E. Fischer und Fr. Jourdan bereitete Verbindung ein nach der Formel



des Phenylhydrazins. Mit dieser Folgerung steht im Einklang, dass die oben genannten Forscher bei der Reduction der Phenylhydrazinbrenztraubensäure als Nebenproduct das Auftreten von Anilin beobachtet haben.

Vielleicht lässt sich in gleicher Weise eine bezüglich des Phenylhydrazins analog constituirte Phenyl-phenylhydrazidoessigsäure durch Reduction der von Elbers<sup>3)</sup> untersuchten Phenyl-phenylhydrazingly-



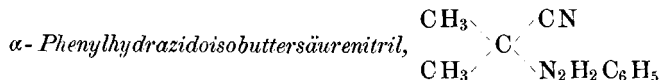
welchen diese Vermuthung auffordert, nicht ausgeführt, um nicht in eine von anderer Seite unternommene Untersuchung einzugreifen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2034.

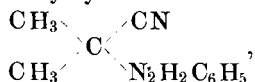
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2241.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 578.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetoncyanhydrin  
( $\alpha$ -Oxyisobuttersäurenitril).



Acetoncyanhydrin, dargestellt durch Einwirkung von nascirender Blausäure auf mit Aether verdünntes Aceton, wurde mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in einer Selterwasserflasche bei schliesslich bis zum Siedepunkt des Wassers gesteigerter Temperatur etwa 4 Stunden lang erhitzt. Die ätherische Lösung färbte sich dabei roth und es bildete sich eine kleine Menge Wasser. Da bei der eintretenden Reaction immer nur ein Theil des angewandten Phenylhydrazins umgewandelt wurde, so war die entstehende Verbindung stets mit viel freiem Phenylhydrazin gemengt, welches die Krystallisation derselben verhinderte. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, empfiehlt es sich, einen grossen Ueberschuss (etwa das dreifache der berechneten Menge) von Acetoncyanhydrin anzuwenden. Zur Trennung des Reactionproductes von dennoch beigemengtem Phenylhydrazin schüttelt man die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure, wodurch das Phenylhydrazin als Hydrochlorat in Lösung geht, während die entstandene neue Verbindung hierdurch nicht verändert wird. Wenn man den Aether verdunstet, so erhält man schöne, harte, gelb bis roth gefärbte Krystalle, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Ligroin in weisse Nadeln verwandelt werden. Die Analyse ergab mit der Formel des  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils:



übereinstimmende Zahlen:

	Theorie		Versuch		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C <sub>10</sub>	120	68.57	68.45	—	»
H <sub>13</sub>	13	7.43	7.65	—	»
N <sub>3</sub>	42	24.00	—	24.39	»
	175	100.00			

Der Schmelzpunkt des Nitrils liegt bei 70°; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Ligroin und unlöslich in Wasser. In starken Säuren löst es sich allmählich auf, beim Erhitzen spaltet es Blausäure ab, ebenso beim Kochen mit Natronlauge. Fehling'sche Lösung wird erst beim Erhitzen reducirt.



Behufs Verseifung wurde das Nitril mit rauchender Salzsäure angesetzt. Die Verbindung löst sich allmählich auf, aber selbst nach



vierzehntägigem Stehen der Lösung war das Nitril noch unverändert. Ebenso wenig gelang es mittelst der von Boessneck <sup>1)</sup> angewandten Methode, durch Lösen des Nitrils in mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig, eine Verseifung herbeizuführen. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper bei vorsichtigem Zusetzen auf, während meist plötzliche Verkohlung und heftige Blausäureentwicklung eintritt, wenn man grössere Mengen des Nitrils auf einmal der Einwirkung der Schwefelsäure preisgibt. In der Lösung findet in der Kälte Verseifung nicht statt. Wenn man die Flüssigkeit dagegen gelinde im Wasserbade erwärmt, so ist darin nach einigen Minuten durch Kochen einer Probe derselben mit Natronlauge u. s. w. keine Blausäurereaction mehr zu constatiren. Die Flüssigkeit wird stark mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und eingedampft. Der Rückstand, welcher grosse Mengen von Ammoniumsulfat enthält, wird mit absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung eingedampft. Es hinterbleibt dabei eine rothgefärbte Masse, welche wiederholt in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt, in weissen Krystallen erhalten wird, deren Analyse auf die Formel eines inneren

Anhydrids der  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäure:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CO} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array},$$

stimmende Zahlen ergab.

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C <sub>10</sub>	120	68.18	67.92	—	»
H <sub>12</sub>	12	6.82	6.96	—	»
N <sub>2</sub>	28	15.91	—	16.33	»
O	16	9.09	—	—	»
	176	100.00			

Die Verbindung schmilzt bei 175<sup>0</sup>, löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Wasser, und reducirt Fehling'sche Lösung selbst nicht beim Kochen. Durch Säuren wird die Substanz leicht aufgenommen; aus der concentrirten salzsauren Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in Krystallen ab, welche sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Wasser löslich sind und deren Analyse auf 1 Molekül der Base 1 Molekül Salzsäure ergeben hat.

	Berechnet	Gefunden
HCl	17.18	17.10 pCt.

Wenn man die Substanz längere Zeit mit Natronlauge kocht, so löst sie sich allmählich. Es bildet sich dabei unzweifelhaft das Natronsalz der  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäure. Beim Neutralisiren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3064.



Salzsäuregas auf eine Lösung von  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril in überschüssigem, absolutem Alkohol einwirken lassen. Wenn man die mit Salzsäuregas vollständig gesättigte Lösung alsbald eindampft, so beginnt nach einiger Zeit eine Salmiakausscheidung und in der Lösung ist auf dem mehrfach erwähnten Wege Blausäure nicht mehr nachzuweisen. Der abfiltrirte Salmiak wurde gewogen und es zeigte sich, dass sein Gewicht etwa einem Sechstel des in dem Nitril enthaltenen Stickstoffs entsprach. Zwei Moleküle des  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils enthalten sechs Atome Stickstoff. Die ausgeschiedene Salmiakmenge deutet daher darauf hin, dass aus zwei Molekülen des  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils ein Atom Stickstoff in der Form von Ammoniak abgespalten wird und macht es von vornherein wahrscheinlich, dass bei der beschriebenen Reaction eine Verbindung mit fünf Atomen Stickstoff im Molekül entsteht. Wenn man die alkoholische, vom Salmiak abfiltrirte Lösung vollständig eindampft und das zurückbleibende salzsaure Salz mit Ammoniak zersetzt, so scheidet sich eine Base ab, welche sich durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin reinigen lässt. Diese Verbindung gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel des  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäureimids übereinstimmen:

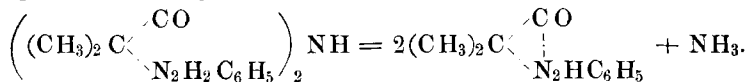
	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>20</sub>	240	65.04	64.81	64.82	64.86	— pCt.
H <sub>27</sub>	27	7.32	8.44	7.67	7.41	— »
N <sub>5</sub>	70	18.97	—	—	—	19.30 »
O <sub>2</sub>	32	8.67	—	—	—	— »
	369	100.00				

Die Verbindung ist, wie oben erwähnt, mit dem bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril erhaltenen, bei 117° schmelzenden Körper identisch. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser und reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen. In Säuren ist die Substanz äusserst leicht löslich. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung erhält man das salzsaure Salz in weissen Krystallen, welche aus Alkohol umkrystallisirt und zur Analyse gebracht wurden, wobei sich ein Gehalt von 3 Molekülen Salzsäure auf 1 Molekül der Base ergab.

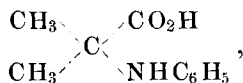
	Berechnet	Gefunden
HCl	22.88	22.75 pCt.

Wenn man den Körper mit Natronlauge kocht, so löst er sich allmählich unter Ammoniakentwicklung auf, und der mit Salzsäure genau neutralisirten Lösung entzieht Aether eine Substanz, welche sich als identisch mit dem bereits beschriebenen inneren Anhydrid der

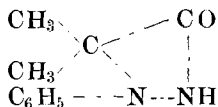
$\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäure erwies. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Um nun auch von den Derivaten der  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäure festzustellen, ob dieselben symmetrische oder unsymmetrische Abkömmlinge des Phenylhydrazins sind, wurde das  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäureimid etwa acht Stunden lang mit Zinn und Salzsäure gekocht. Nach beendigter Reaction konnte beim Neutralisiren mit Natronlauge in der Flüssigkeit wohl Ammoniak, aber nicht Anilin nachgewiesen werden, und nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde aus der sauren Lösung eine Substanz isolirt, welche durch den Schmelzpunkt von  $184^0$ , sowie durch ihre chemischen Reactionen als die von F. Tiemann<sup>1)</sup> untersuchte  $\alpha$ -Anilidoisobuttersäure,



charakterisirt war. Die Constitution des inneren Anhydrids der  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäure ist demnach folgende:



### 352. E. Bornemann: Ueber die Étard'sche Reaction zur Darstellung aromatischer Aldehyde und einige Abkömmlinge des Metatoluylaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLVI; mitgetheilt in der Sitzung vom 12. Mai von Hrn. Tiemann.]

Um Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe in Aldehydgruppen umzuwandeln, kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Man kann in einer derartigen Methylgruppe ein oder zwei Wasserstoffatome gegen Chlor austauschen und entweder die nach der Formel  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$  zusammengesetzten Körper durch Kochen mit Bleinitratlösung<sup>2)</sup> oder die nach dem Typus des Benzalchlorides (Benzyliden-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2039.

<sup>2)</sup> Lauth und Grimaux, Bulletin de la société chimique VII, 106.