

**204. Max Schiller-Wechsler: Ueber Anilidobrenzweinsäure
(α -Methyl- α -anilidobernsteinsäure.)**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DLXXXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar von Hrn. Tiemann.)

Das Studium der aliphatischen sowie der phenylirten und oxyphenylirten, aliphatischen Amidosäuren ist von besonderem Interesse, weil viele Repräsentanten dieser Körperklasse Producte der im Organismus von Pflanzen und Thieren verlaufenden chemischen Prozesse sind und auch ausserhalb des pflanzlichen, bezw. thierischen Organismus bei der durch Fermente oder chemische Agentien bewirkten Spaltung eiweissartiger Körper entstehen. Es ist bekannt, dass die Synthese der einbasischen aliphatischen Amidosäuren keinerlei besondere Schwierigkeiten darbietet und dass man dabei des Oefteren mehrere zu demselben Ziele führende Wege einschlagen kann.

Anders verhält es sich mit der künstlichen Darstellung der zweibasischen aliphatischen Amidosäuren.

Das am einfachsten zusammengesetzte Glied dieser Reihe, die Amidomalonsäure $\text{CH}(\text{NH}_2):(\text{CO}_2\text{H})_2$ ist allerdings schon vor mehr als zwanzig Jahren von A. Baeyer¹⁾ durch Reduction der Nitroso- bezw. Isonitrosomalonsäure erhalten worden. Später haben M. Conrad und M. Guthzeit²⁾ das Auftreten des Amidomalonsäureamids $\text{CHNH}_2:(\text{CONH}_2)_2$ bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chlormalonsäureäthyläther einmal beobachtet, die Bedingungen der Bildung des betreffenden Amidoamids jedoch nicht genau festzustellen vermocht.

Die Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure) und zwar eine optisch inactive Modification derselben ist durch Kochen mit Salzsäure aus einem Körper von noch nicht vollständig aufgeklärter chemischer Constitution, dem sogenannten Fumarimid, welches bei dem Erhitzen von saurem apfelsaurem, saurem fumarsaurem, und saurem malonsaurem Ammoniak entsteht³⁾, dargestellt worden.

Eine Diamidobernsteinsäure lässt sich nach A. Claus und J. Helpenstein⁴⁾ aus dem Dibrombernsteinsäureäthyläther und alko-

1) Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 295.

2) Diese Berichte XV, 606.

3) Siehe Dessaignes, Compt. rend. XXX, 324. XXXI, 432. — Wolff, Ann. Chem. Pharm. LXXV, 293. — Pasteur, Ibid. LXXXII, 324.

4) Diese Berichte XIV, 624. — Siehe auch Theodor Lehrfeld, Ibid. XIV, 1817. — N. Ljubawin, Ibid. XIV, 1713 und Claus und Tenner, Ibid. XV, 1848.

holischem Ammoniak durch Verseifen des dabei zunächst gebildeten Diamidobernsteinsäureäthyläthers gewinnen.

Amidomaleinsäure wird nach Claus und Voeller¹⁾ in analoger Weise aus Chlormaleinsäureäthyläther erhalten.

Weitere Angaben über die künstliche Darstellung zweibasischer aliphatischer Amidosäuren habe ich in der chemischen Litteratur nicht aufgefunden.

Unter diesen Umständen ist jedes Verfahren von Interesse, welches allgemeiner die Synthese zweibasischer aliphatischer Amidosäuren ermöglicht.

F. Tiemann²⁾ hat vor einiger Zeit eine Methode zur Darstellung von Amidosäuren aus den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen angegeben, welche auf der unter der Einwirkung von Ammoniak erfolgenden Umwandlung der bezüglichen Cyanhydrine (Oxynitrile) in Amidonitrile und dem Verseifen dieser Nitrile beruht. Wendet man an Stelle von Ammoniak Monamine an, so gelangt man auf diesem Wege zu Amidosäuren, welche im Ammoniakrest substituiert sind.³⁾

Herr Professor Tiemann hat mich veranlasst zu versuchen, ob man von den Cyanhydrinen der aliphatischen einbasischen Keton-säuren, bzw. deren Aethyläthern aus mittelst der im Vorstehenden kurz skizzirten Reactionen zu zweibasischen Amidosäuren gelangen kann.

Ich habe als Ausgangsmaterial für meine Untersuchung den Acetessigäther gewählt und mich bemüht, aus dem Cyanhydrin desselben zunächst eine im Ammoniakrest phenylirte Amidodicarbonsäure darzustellen, weil ich in diesem Falle hoffen durfte, auf leicht charakterisierbare Zwischenproducte zu stossen und mit deren Hülfe den Verlauf der bei der Umwandlung des fraglichen Cyanhydrins in eine Amidodicarbonsäure in Frage kommenden Reactionen schneller klarzustellen.

Cyanhydrin des Acetessigäthers. β -Cyan- β -Oxybuttersäureäthyläther, $\text{CH}_3 \text{--- C}(\text{CN})(\text{OH}) \text{--- CH}_2 \text{--- CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

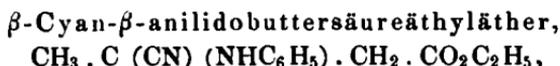
Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung nascirender Blausäure auf Acetessigäther. Man trägt zweckmässig in die ätherische Lösung des Acetessigäthers die äquivalente Menge Cyankalium ein und tropft die zur Zersetzung desselben erforderliche Salzsäure unter

¹⁾ Diese Berichte XIV, 151.

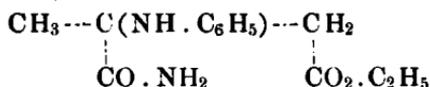
²⁾ Diese Berichte XIV, 1957.

³⁾ Siehe F. Tiemann und K. Piest: Diese Berichte XIV, 1982 und XV, 2028. — F. Tiemann und R. Stephan: Ibid. XV, 2034 und F. Tiemann: Ibid. XV, 2039.

öfterem Umschütteln hinzu. Das Cyanhydrin des Acetessigäthers ist eine ungemein leicht zersetzliche Verbindung, welche sich aus ihrer ätherischen Lösung nicht abscheiden lässt. Die Bildung des betreffenden Cyanhydrins unter den angegebenen Bedingungen ergibt sich jedoch mit Sicherheit aus seinen Umsetzungen. Die nämliche Substanz haben Demarçay¹⁾ und Morris²⁾ durch Digeriren von Acetessigäther mit wasserfreier Blausäure dargestellt, dieselbe aber ebenfalls nicht völlig isolirt.



bildet sich, wenn man die ätherische Lösung des β -Cyan- β -oxybuttersäureäthyläthers mit der äquivalenten Menge von Anilin zusammenbringt. Nach längerem Stehen scheidet sich aus dem Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab. Die Reaction wird zweckmässig durch 6—7 stündiges Digeriren des Gemisches in verschlossenen Selterwasserflaschen bei 70—80° zu Ende geführt. Der gebildete β -Cyan- β -anilidobuttersäureäthyläther hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als rothgelbes Oel, welches sich bei der Destillation zersetzt. Ich habe diesen Körper nicht analysirt, sondern alsbald weiter verarbeitet.



Wenn man allmählich und unter Umrühren den β -Cyan- β -anilidobuttersäureäthyläther in kalte concentrirte Schwefelsäure trägt, die erhaltene Lösung nach mehrstündigem Stehen unter Vermeidung erheblicher Temperatursteigerungen in kaltes Wasser giesst und die saure Flüssigkeit unter Abkühlen mit Ammoniak oder Soda neutralisirt, so scheidet sich eine krystallinische Substanz aus, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht gereinigt werden kann. Sie bildet glänzende, weisse Blättchen, welche bei 125° schmelzen. Von der betreffenden Verbindung werden sehr befriedigende Ausbeuten erhalten. Die damit angestellten Elementaranalysen lassen klar ersehen, dass sie das normale Amid des aus dem Acetessigäther auf die angegebene Weise dargestellten Anilidonitrils ist. Ueber die chemische Natur

¹⁾ Bulletin soc. chim. XXVII, 120.

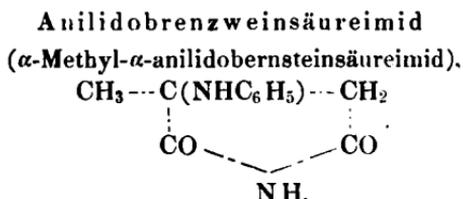
²⁾ Journ. chem. soc. XXXVII, 6.

der als β -Cyan- β -anilidobuttersäureäthyläther und β -Cyan- β -oxybuttersäureäthyläther bezeichneten Körper können daher Zweifel ebenfalls nicht obwalten.

Elementaranalyse des Anilidobrenzweinsäureäthyläthers:

	Theorie		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₁₃	156	62.40	61.98	61.96	62.76	61.79	—	—
H ₁₈	18	7.20	7.04	7.61	7.73	7.67	—	—
N ₂	28	11.20	—	—	—	—	11.18	11.45
O ₃	48	19.20	—	—	—	—	—	—
	250	100.00.						

Die Substanz wird bei dem Erwärmen von Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen und ist unlöslich in Ligroin. Sie lässt sich aus Benzol, Chloroform und Aether, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren, scheidet sich aber aus heissen wässrigen oder alkoholischen Lösungen bei dem Erkalten nur dann unverändert wieder ab, wenn man längeres Erhitzen der betreffenden Auflösungen sorgfältig vermieden hat.



Der Anilidobrenzweinsäureäthyläther geht leicht und unter den verschiedensten Bedingungen, indem sich Alkohol daraus abspaltet, in Anilidobrenzweinsäureimid über. Diese Umwandlung wird durch längeres Erhitzen der Substanz mit Wasser, Alkohol, Ammoniak oder Anilin, sowie durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren und verdünnter Alkalilauge bewirkt.

Behufs Darstellung des Anilidobrenzweinsäureimids löst man den Anilidobrenzweinsäureäthyläther in Salzsäure, verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und fällt das gebildete Anilidobrenzweinsäureimid durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird die Verbindung in glänzenden, weissen Prismen erhalten, welche bei 150° schmelzen. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Aether und ist unlöslich in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₁	132	64.72	64.29	64.51	64.52	—	—
H ₁₂	12	5.88	5.98	6.18	6.06	—	—
N ₂	28	13.72	—	—	—	13.86	13.49
O ₂	32	15.68	—	—	—	—	—
	204	100.00.					

Das Anilidobrenzweinsäureimid geht sowohl mit Säuren als auch Basen salzartige Verbindungen ein. Das salzsaure Salz bleibt beim Eindampfen der Auflösungen des Imids in Salzsäure als Syrup zurück und vereinigt sich mit Platinchlorid zu einer in Wasser löslichen, leicht zersetzlichen Doppelverbindung. Aus concentrirten Lösungen in Mineralsäuren wird das Anilidobrenzweinsäureimid durch Neutralisiren mit Ammoniak oder Alkalilauge, sowie auf Zusatz von Natriumacetat wieder gefällt. Aus Auflösungen in Alkalilauge, Ammoniak oder Anilin scheidet Essigsäure die Substanz wieder ab.

In der wässrigen Lösung des Anilidobrenzweinsäureimids rufen Bleiacetat, Silbernitrat und Zinksulfat weisse Niederschläge hervor, Kupfersulfat erzeugt eine grüne Fällung. Die Silberverbindung zersetzt sich beim Erhitzen rasch unter Abscheidung metallischen Silbers.

Die wässrige Lösung des Anilidobrenzweinsäureimids wird durch Chlorkalklösung tief braunroth gefärbt.

Wenn man die Auflösung des β -Cyan- β -anilidobuttersäureäthyläthers in concentrirter Schwefelsäure einige Zeit erwärmt, oder wenn man die soeben erwähnte Auflösung in concentrirter Schwefelsäure rasch in Wasser giesst, bezw. die dabei erhaltene wässrige, saure Flüssigkeit kurze Zeit erhitzt, so wird daraus durch Ammoniak nicht Anilidobrenzweinsäureäthyläther, sondern Anilidobrenzweinsäureimid gefällt. Nach dem geschilderten Verhalten des Anilidobrenzweinsäureäthyläthers ist das ohne Weiteres verständlich.

Acetylderivat des Anilidobrenzweinsäureimids,



Wenn man Anilidobrenzweinsäureimid (1 Mol.) mit etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid circa zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt und das schwerflüssige homogene Reactionsproduct in Wasser giesst, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der ausgeschiedenen festen Substanz erhält man glänzende weisse Krystallnadeln, welche um 235° schmelzen, in heissem Wasser, Alkohol, Benzol leicht löslich und nahezu unlöslich in Ligroin sind. Die damit angestellten Elementaranalysen lassen ersehen, dass die beschriebene Verbindung ein Monacetylderivat des Anilidobrenzweinsäureimids ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₃	156	63.41	62.61	—	—
H ₁₄	14	5.69	6.24	—	—
N ₂	28	11.38	—	11.71	11.47
O ₃	48	19.52	—	—	—
	246	100.00			

Benzoylderivat des Anilidobrenzweinsäureimids,
C₁₁H₁₁(C₇H₅O)N₂O₂.

Wenn man das durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Anilidobrenzweinsäureimid und Benzoylchlorid erhaltene schwerflüssige homogene Reactionsproduct in Wasser giesst, so scheidet sich ein Oel ab, welches nach längerer Zeit erstarrt. Die ätherische Lösung der ausgeschiedenen festen Substanz giebt beim Schütteln an Sodalösung geringe Mengen von Benzoesäure ab. Bei dem Verdunsten des Aethers aus der so behandelten ätherischen Lösung hinterbleibt eine Verbindung, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 190° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Die Verbindung wird selbst von heissem Wasser nur schwierig aufgenommen, löst sich in heissem Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform und ist unlöslich in Ligroïn. Sie ist ein Monobenzoylabkömmling des Anilidobrenzweinsäureimids, wie aus den folgenden, bei der Analyse derselben ermittelten Zahlen erhellt:

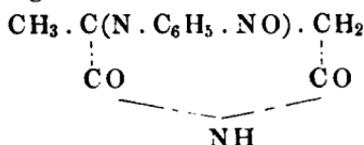
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₈	216	70.13	70.43	70.63	—
H ₁₆	16	5.19	5.43	5.75	—
N ₂	28	9.09	—	—	9.38
O ₃	48	15.59	—	—	—
	308	100.00			

Das Anilidobrenzweinsäureimid enthält zwei an Stickstoffatomen haftende, durch Säureradicale voraussichtlich leicht ersetzbare Wasserstoffatome. Welches der beiden betreffenden Wasserstoffatome zuerst ersetzt wird, habe ich noch nicht ermittelt und daher von der Aufstellung einer Constitutionsformel für die zuletzt beschriebenen beiden Verbindungen vorläufig Abstand genommen. Bei Anwendung überschüssigen Essigsäureanhydrids, bezw. Benzoylchlorids habe ich bisher nicht wohl charakterisirte diacetylrte bezw. dibenzoylrte Abkömmlinge erhalten.

eine bei 173° schmelzende Verbindung in feinen hellgelben Nadeln erhalten. Der Körper löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und ist unlöslich in Ligroin. Er wird von Säuren nur schwierig, leicht aber von Alkalilauge aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Die Substanz wird von concentrirter Schwefelsäure, welcher man etwas Phenol zugesetzt hat, tiefroth gefärbt.

Der Körper ist ein Mononitrosoderivat des Anilidobrenzweinsäureimids. Die Nitrosogruppe kann an verschiedene Stellen des Moleküls dieser Verbindung treten; die Auflöslichkeit der Substanz in Alkalilauge deutet darauf hin, dass die Nitrosogruppe in den Anilinrest NHC_6H_5 und nicht in die Imidgruppe NH des Anilidobrenzweinsäureimids getreten ist; es erscheint gleichwohl verfrüht, die sich aus dieser Ueberlegung ergebende Formel:



endgültig als Constitutionsformel der beschriebenen Substanz aufzustellen.

Versuche, das beschriebene Nitrosoderivat durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure in ein Hydrazin überzuführen, haben bisher ein völlig klares Ergebniss nicht geliefert.

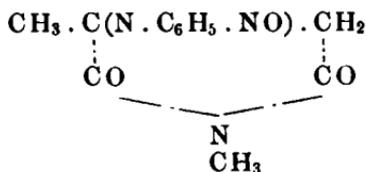
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{11}	132	56.66	56.53	—
H_{11}	11	4.72	4.99	—
N_3	42	18.02	—	18.30
O_3	48	20.60	—	—
	233	100.00.		

Nitrosoderivat des methyilirten Anilidobrenzweinsäureimids, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}(\text{CH}_3)(\text{NO})\text{N}_2\text{O}_2$.

Ebenso leicht wie aus der salzsauren Lösung des Anilidobrenzweinsäureimids lässt sich aus der salzsauren Lösung des monomethyilirten Anilidobrenzweinsäureimids durch Natriumnitrit eine Mononitrosoverbindung fällen. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol in derben weissen Nadeln erhalten, welche bei 147° schmelzen. Sie ist wenig löslich in Wasser, löst sich leicht in Alkohol, beim Erhitzen auch in Chloroform sowie Benzol, schwer in Aether und ist unlöslich in Ligroin.

Die Verbindung ist sehr indifferenten Natur und wird weder von Alkalien noch von den gewöhnlichen, mit Wasser verdünnten Mineralsäuren aufgenommen. Es ist wahrscheinlich, dass dieselbe nach der Formel:



zusammengesetzt ist. Ihre Auflösungen färben sich beim Erhitzen gelb. Kocht man die Substanz mit Salzsäure, so tritt Zersetzung ein. Man erhält dabei eine Lösung, deren Farbe sich fortwährend ändert und welche zuletzt tiefdunkelgrün wird.

Elementaranalyse:

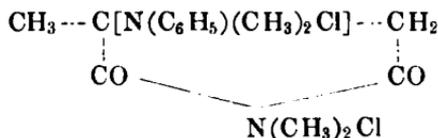
	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₂	144	58.29	58.15	58.03	—
H ₁₃	13	5.26	5.49	5.93	—
N ₃	42	17.01	—	—	17.03
O ₃	48	19.44	—	—	—
	247	100.00			

Permethylirung des monomethylirten Anilidobrenzweinsäureimids.

Wenn man 1 Molekül des monomethylirten Anilidobrenzweinsäureimids in wenig Methylalkohol löst und mit etwas mehr als 3 Molekülen Methyljodid einige Stunden bei 150° im geschlossenen Rohre digerirt, so erhält man bei dem Verdampfen des Methylalkohols und des überschüssigen Jodmethyls einen harzigen Rückstand, in welchem Krystalle eingebettet sind. Die durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigte Verbindung ist ein Jodid, welches sich durch Kochen mit Wasser und überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber in das entsprechende Chlorid umwandeln lässt. Dieses bleibt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung als leicht zerfließliche, krystallinische Masse zurück. Aus der concentrirten wässerigen Auflösung derselben wird durch Platinchlorid ein schwer lösliches Platindoppelsalz von der Formel C₁₅H₂₂N₂O₂Cl₂ · PtCl₄ gefällt.

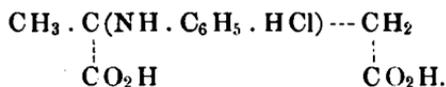
	Berechnet	Gefunden
Pt	29.14	29.22 pCt.

Es ergibt sich aus diesem Befunde, dass das beschriebene Chlorid nach der Formel:



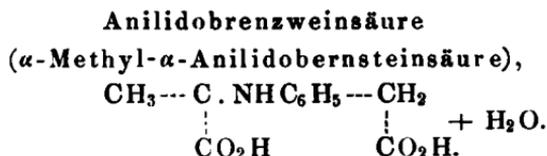
zusammengesetzt anzunehmen ist.

Salzsaure Anilidobrenzweinsäure,



Der Anilidobrenzweinsäureäthyläther geht, wie schon erläutert, unter den verschiedensten Bedingungen zunächst immer in Anilidobrenzweinsäureimid über, welches chemischen Agentien gegenüber sich ziemlich beständig erweist. Bei dem Kochen des Anilidobrenzweinsäureimids mit Kalilauge wird Ammoniak entwickelt und unzweifelhaft das Kaliumsalz der Anilidobrenzweinsäure gebildet, das sich jedoch nicht ohne Weiteres isoliren lässt. Um zu der Anilidobrenzweinsäure (α -Methyl- α -Anilidobrenzweinsäure) zu gelangen, geht man zweckmässig direct von dem Anilidobrenzweinsäureäthyläther aus.

Wenn man 1 Theil dieser Verbindung und 4—5 Theile Kaliumhydrat in Wasser löst und die Lösung zum Sieden erhitzt, so entweicht zunächst Alkohol, dann auch Ammoniak. Man muss das Erhitzen unter öfterem Ergänzen des verdampften Wassers längere Zeit (ca. 20—24 Stunden) fortsetzen, um die Zersetzung zu Ende zu führen. Man erhitzt so lange, bis selbst nicht mehr Spuren von Ammoniak entweichen. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird mit Salzsäure neutralisirt und danach auf dem Wasserbade eingedampft. Zieht man den dabei erhaltenen krystallinischen Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so bleibt Chlorkalium ungelöst zurück. In die alkoholische Lösung geben geringe Mengen von Chlorkalium über, welche daraus durch vorsichtigen Zusatz von Aether gefällt werden. Versetzt man die von Chlorkalium möglichst befreite, alkoholische Lösung mit einem grossen Ueberschusse von absolutem Aether, so scheidet sich salzsaure Anilidobrenzweinsäure als weisse krystallinische Masse ab, welche durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Wiederfällen mit wasserfreiem Aether gereinigt wird. Der salzsauren Anilidobrenzweinsäure haften Spuren von Chlorkalium mit grösster Hartnäckigkeit an, welche ich auf dem angegebenen Wege nicht vollständig habe abtrennen können. Die in den von mir untersuchten Präparaten noch vorhandenen geringen Mengen von Chlorkalium haben mich verhindert, bei der Analyse derselben scharfe



Die Anilidobrenzweinsäure lässt sich aus dem soeben beschriebenen Kupfersalz leicht gewinnen, wenn man dasselbe in heissem Wasser vertheilt und durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff leitet. Aus der von dem Schwefelkupfer abfiltrirten farblosen Lösung krystallisirt die Anilidobrenzweinsäure beim Eindampfen und Reiben mit einem Glasstabe in weissen Nadeln, welche bei 101—102° schmelzen.

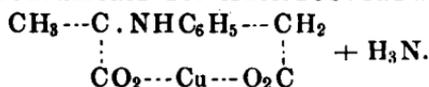
Die Verbindung enthält 1 Molekül Krystallwasser, ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, löslich in heissem Chloroform, nahezu unlöslich in Aether und unlöslich in Benzol, Ligroin und Aceton. Sie lässt sich am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser reinigen.

Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten, krystallwasserhaltigen Verbindung:

		Theorie		Versuch	
				I.	II.
C ₁₁	132	54.77		54.46	—
H ₁₅	15	6.23		6.68	—
N	14	5.81		—	5.41
O ₅	80	33.19		—	—
		241	100.00		

Die Anilidobrenzweinsäure löst sich farblos in Alkalilauge, mit tiefvioletter Farbe in Ammoniak und wird aus concentrirten Lösungen ihrer Alkalisalze durch Essigsäure wieder gefällt. In der wässrigen Lösung der Anilidobrenzweinsäure rufen die Salze der schweren Metalle fast sämmtlich krystallinische Niederschläge hervor. Bei längerem Erhitzen reducirt die Anilidobrenzweinsäure Fehling'sche Lösung und scheidet aus der Lösung von Silbernitrat einen Silber Spiegel ab. Mit Salzsäure vereinigt sich die Anilidobrenzweinsäure zu dem bereits beschriebenen Salze. Ein sehr eigenartiges Verhalten zeigen ammoniakalische Lösungen der Anilidobrenzweinsäure gegen Kupfersulfat und Silbernitrat; es werden daraus durch die genannten Metallsalze Metallammoniumverbindungen gefällt. Ich habe dieselben ausgehend von der früher beschriebenen salzsauren Anilidobrenzweinsäure dargestellt.

Cuprammoniumsals der Anilidobrenzweinsäure,



Wenn man salzsaure Anilidobrenzweinsäure mit der äquivalenten Menge Kupfersulfat versetzt, Ammoniak hinzufügt, bis der anfangs gefällte Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist und sodann erhitzt, so scheidet sich eine hellgrüne krystallinische Cuprammoniumverbindung der Anilidobrenzweinsäure von der oben angegebenen Zusammensetzung ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₁	132	43.78	43.51	—	—
H ₁₄	14	4.65	4.87	—	—
N ₂	28	9.28	—	9.39	—
O ₄	64	21.23	—	—	—
Cu	63.5	21.06	—	—	21.25
	301.5	100.00			

Es ist mir nicht gelungen, von dem beschriebenen Cuprammoniumsals aus zu der freien Anilidobrenzweinsäure zu gelangen. Zersetzt man dasselbe mit Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Eindampfen der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit einen syrupösen Rückstand, aus welchem die Anilidobrenzweinsäure sich nicht in einfacher Weise abscheiden lässt.

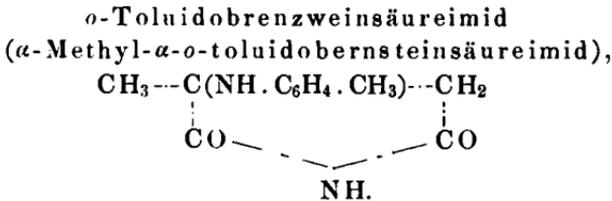
Argentammoniumsals der Anilidobrenzweinsäure.

Wenn man eine alkoholische Lösung der salzsauren Anilidobrenzweinsäure mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat versetzt, von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt, Ammoniak hinzufügt, bis eine starke milchige Trübung eintritt, sodann mit Aether fällt, die ausgeschiedene krystallinische Silberverbindung rasch absaugt und unter Abschluss des Lichtes im luftverdünnten Raume trocknet, so erhält man bei der Analyse derselben Zahlen, welche anzeigen, dass auch in diesem Falle eine Argentammoniumverbindung entstanden ist. Dieselbe ist ungemein leicht zersetzlich unter Abscheidung metallischen Silbers. Die bei der Analyse verschiedener Präparate der beschriebenen Substanz erhaltenen Zahlen liegen zwischen denen, welche Verbindungen des normalen anilidobrenzweinsäuren Silbers mit 1 und mit 2 Mol. Ammoniak verlangen.

Berechnet für			Berechnet für			Gefunden		
$C_{11}H_{11}NO_4Ag_2 + NH_3$			$C_{11}H_{11}NO_4Ag_2 + 2NH_3$			I.	II.	III.
C_{11}	132	29.08	C_{11}	132	28.02	29.22	—	—
H_{14}	14	3.08	H_{17}	17	3.60	3.13	—	—
N_3	28	6.17	N_3	42	8.92	—	9.46	—
O_4	64	14.09	O_4	64	13.59	—	—	—
Ag_2	216	47.58	Ag_2	216	45.86	—	—	46.46
	454	100.00		471	100.00			

Auch das beschriebene Argentammoniumsals lässt sich zur Darstellung der freien Anilidobrenzweinsäure nicht verwerthen.

Durch die von mir angestellten Versuche ist ein Weg ermittelt worden, auf welchem man ausgehend von dem Acetessigäther unschwer zu der Anilidobrenzweinsäure gelangen kann. Es ist bekannt¹⁾, dass der Acetessigäther sich bei manchen Reactionen wie der nach der Formel $CH_3---C(OH)=CH---CO_2C_2H_5$ zusammengesetzte Aethyläther einer Oxycrotonsäure verhält. Der dadurch immer von Neuem angeregten Frage nach der Constitution des Acetessigäthers gegenüber glaube ich darauf hinweisen zu sollen, dass der Acetessigäther sich bei der subsequenten Behandlung mit Blausäure und Anilin genau wie ein Keton verhält. Ich habe weiter geprüft, ob andere substituirte Ammoniake in gleicher Weise wie Anilin auf das Cyanhydrin des Acetessigäthers einwirken und zu dem Ende das betreffende Cyanhydrin mit *o*-Toluidin digerirt.

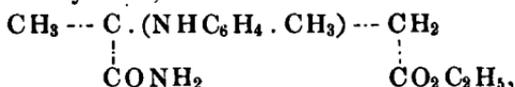


Wenn man das auf die beschriebene Weise dargestellte Cyanhydrin des Acetessigäthers in ätherischer Lösung und in verschlossenen Flaschen zwölf bis fünfzehn Stunden mit der äquivalenten Menge *o*-Toluidin bei ca. 90° digerirt, so gewinnt man ein specifisch schweres rothbraunes Oel, welches neben unzersetztem Toluidin und Acetessigäther unzweifelhaft den β -Cyan- β -*o*-toluidobuttersäureäthyläther, $CH_3.C.(CN)(NHC_6H_4.CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$, enthält. Durch Eintragen des erwähnten rothen Oeles in concentrirte Schwefelsäure,

¹⁾ Siehe z. B. A. Geuther, Ann. Chem. Pharm. CXIX, 119; die von Otto Kuckert, diese Berichte XVIII, 618, beschriebenen Reactionen u. s. f.

Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser und Fällen durch Alkalicarbonat, wurde eine ölige Substanz abgeschieden, welche sich in concentrirter Salzsäure auflöste. Aus der erhaltenen Lösung krystallisirte beim Erkalten salzsaures *o*-Toluidin. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit lieferte bei dem Eindampfen Krystallisationen des *o*-Toluidobrenzweinsäureimids, welcher Körper sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem, stark verdünntem Alkohol von anhaftendem salzsaurem *o*-Toluidin leicht trennen lässt. Die dabei resultirenden Mutterlaugen enthalten salzsaures *o*-Toluidin und *o*-Toluidobrenzweinsäureimid. Um beide Verbindungen von einander zu trennen, übersättigt man die Mutterlaugen mit Natriumcarbonat und destillirt das dadurch ausgeschiedene *o*-Toluidin im Dampfströme ab. Aus der im Destillirkolben zurückbleibenden Flüssigkeit scheidet sich das *o*-Toluidobrenzweinsäureimid bei gelindem Uebersättigen mit Essigsäure ab.

Aus dem Cyanhydrin des Acetessigäthers bildet sich das *o*-Toluidobrenzweinsäureimid genau ebenso wie das Anilidobrenzweinsäureimid. Als Zwischenproduct tritt im ersteren Falle unzweifelhaft *o*-Toluidobrenzweinsäureäthyläther,



auf, welchen ich jedoch nicht isolirt, sondern auf die angegebene Weise alsbald in *o*-Toluidobrenzweinsäureimid übergeführt habe.

Das *o*-Toluidobrenzweinsäureimid ist schwer löslich in heissem Wasser und Aether, unlöslich in kaltem Wasser sowie Ligroin und wird von Alkohol, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen. Die Verbindung bildet weisse Nadeln, welche bei 181° schmelzen und zeigt gegen chemische Reagentien im Wesentlichen dasselbe Verhalten, wie das Anilidobrenzweinsäureimid. Es geht sowohl mit starken Säuren, als auch Basen salzartige Verbindungen ein und wird aus seinen alkalischen Lösungen durch Essigsäure wiedergefällt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₂	144	66.06	66.07	—
H ₁₄	14	6.42	6.73	—
N ₂	28	12.84	—	12.88
C ₂	32	14.68	—	—
	218	100.00.		

Ich habe die Abkömmlinge des *o*-Toluidobrenzweinsäureimids zunächst nicht weiter studirt und bin zur Zeit damit beschäftigt, an der Hand der Erfahrungen, welche ich bei der Darstellung der Anilidobrenzweinsäure gemacht habe, ein analoges Verfahren zur Bereitung der Amidobrenzweinsäure aus dem Acetessigäther auszuarbeiten.

Condensationsproducte der Anilidobrenzweinsäure.

Die Anilidobrenzweinsäure verdient insofern weitere Beachtung, als sich aus derselben durch Abspaltung von Wasser gut krystallisirte Condensationsproducte leicht erhalten lassen. Wenn man die beschriebene Anilidobrenzweinsäure der trocknen Destillation unterwirft, so verflüchtigt sich zunächst Wasser und um 130° beginnt ein Oel überzugehen, welches in der Vorlage zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Die Zersetzung vollzieht sich glatt; ein kohligter Rückstand tritt dabei nicht auf. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung in langen seideglänzenden, weissen Nadeln erhalten, welche bei 98° schmelzen. Der neue Körper ist nach der Gleichung:



d. h. unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser aus der Anilidobrenzweinsäure entstanden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₁	132	70.59	70.14	70.08	—
H ₉	9	4.81	5.81	5.35	—
N	14	7.49	—	—	8.23
O ₂	32	17.11	—	—	—
	187	100.00			

Ich bezeichne die betreffende Substanz als Condensationsproduct I der Anilidobrenzweinsäure. Dasselbe löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es weder von Säuren noch Alkalien aufgenommen. Bei dem Erhitzen löst es sich in Kalilauge und aus der alkalischen Lösung wird durch Schwefelsäure eine gut krystallisirende Verbindung gefällt, welche bei 162—163° schmilzt und stark saure Eigenschaften zeigt. Ich nenne die neue Säure vorläufig Condensationsproduct II der Anilidobrenzweinsäure. Die erwähnten Condensationsproducte I und II sollen im hiesigen Laboratorium eingehend untersucht werden.