

Ich bemerke: Zu 1. Wenn die Behauptung richtig ist, so muss die Gewichtszunahme stimmen; wenn die Gewichtszunahme stimmt, kann aber die Behauptung falsch sein.

Zu 2. Der Nachweis, dass ausser diesem Wasser kein anderes vorhanden ist, ist meiner Meinung nach ungenügend. Der Wassergehalt der untersuchten Substanz zu Anfang des Versuchs ist durch nur eine Analyse aus der Differenz bestimmt und der Wassergehalt zu Ende des Versuchs gar nicht.

Zu 3. Es giebt auch ein neutral reagirendes basisches Carbonat.

618. George Gerson: Ueber einige Abkömmlinge der Brenztraubensäure.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXV.]

(Eingegangen am 26. November.)

Im vorigen Jahre veröffentlichte Herr Schiller-Wechsler¹⁾ eine Abhandlung, in welcher er die Darstellung einer Anilidobrenzweinsäure (α -Methyl- α -Anilidobbernsteinsäure) beschreibt.

Ich beabsichtige, im Folgenden über einige von mir auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann angestellte Versuche zur Synthese des nächst niedrigeren Homologons dieser Verbindung, nämlich der Anilidoisobbernsteinsäure, sowie über einige andere Derivate der Brenztraubensäure zu berichten.

Mein Ausgangsmaterial bildete das Kaliumsalz des Cyanhydrins der Brenztraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{K} \\ \text{CN} \end{array}$, welches zuerst von Böttiger²⁾ erhalten wurde. Die Verbindung entsteht, wenn man zu in Alkohol suspendirtem Cyankalium unter fortwährendem Kochen Brenztraubensäure langsam zutropfen lässt. Man erhält beim Erkalten der Lösung den Körper in Krystallen vom Schmelzpunkt 151° , welche ein Molekül Krystallalkohol enthalten.

Da ein Versuch, in dieser Verbindung die Hydroxylgruppe direct durch den Anilinrest $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ zu ersetzen, erfolglos war, so stellte ich zunächst durch Digestion des Kaliumsalzes mit Jodäthyl in alkoho-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1037.

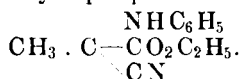
²⁾ Diese Berichte XIV, 871.

lischer Lösung den α -Cyan- α -oxypropionsäureäthyläther dar.

Diese Verbindung, welcher die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{---} \\ \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{array}$ zukommt,

ist ein schwer isolirbares Oel und wurde daher nicht analysirt, sondern sogleich weiter verarbeitet.

α -Anilido- α -cyanpropionsäureäthyläther,



Digerirt man die alkoholische Lösung des α -Cyan- α -oxypropionsäureäthyläthers mit Anilin 24 Stunden bei 80° , so erhält man beim Verdunsten grosse, durchsichtige Würfel, welche in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Benzol sind. Ich reinigte sie durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 101.5° .

Bei der Analyse wurden folgende auf die obige Formel stimmende Zahlen erhalten:

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	
C ₁₂	144	66.06	66.05	65.83	—	—	pCt.
H ₁₄	14	6.42	6.88	6.53	—	—	»
N ₂	28	12.85	—	—	13.04	12.91	»
O ₂	32	14.67	—	—	—	—	»
	218	100.00					

Herr Dr. Oebbecke hatte die Güte, die Krystalle zu messen, und erhielt folgende Resultate:

Krystallsystem: rhombisch.

Aus den Winkeln $m : m$ ($110 : 110$) = $38^\circ 19'$ und $q : c$ ($011 : 001$) = $57^\circ 24'$ berechnet sich das Axenverhältniss:

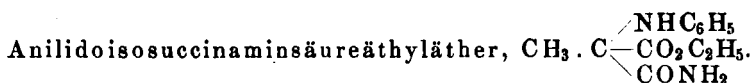
$$a : b : c = 0.79023 : 1 : 1.56366.$$

Beobachtete Formen:

αP (110) vorherrschend, $\alpha \bar{P} \infty$ (100), $\alpha \check{P} \infty$ (010) schmal, $\check{P} \infty$ (011) ziemlich gross, $\bar{P} \infty$ (100) kleiner als $\check{P} \infty$.

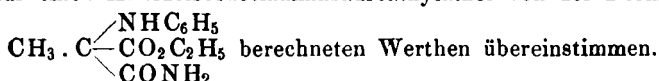
	Gemessene Winkel	Berechnet
$m : m$	$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 38^\circ 19'$	—
$q : c$	$011 : 001 = 57^\circ 24'$	—
$r : c$	$101 : 001 = 63^\circ 3'$	$63^\circ 11'$

In der Prismenzone treten noch schmale Flächen auf, welche aber sehr undeutliche Bilder gaben. (Die optische Axenebene scheint in $\alpha \bar{P} \infty$ zu liegen, Axen parallel b .) Auch die optische Untersuchung weist auf das rhombische Krystallsystem.



Wenn man das oben beschriebene Nitril mit concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung der Krystalle stehen lässt, alsdann in Wasser giesst und mit Ammoniak unter Kühlung neutralisirt, so scheidet sich ein brauner Körper aus, der durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzol in weissen, feinen Nadeln erhalten wird, welche in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem, leicht löslich in Salzsäure, Alkohol, Benzol, unlöslich in Ligroin sind. Die Verbindung schmilzt bei 86° . Sie bildet mit Salzsäure ein krystallinisches Salz, das in Wasser leicht löslich ist, jedoch nicht näher untersucht wurde.

Die Analyse dieser Verbindung ergab Zahlen, welche mit den für einen Anilidoisosuccinaminsäureäthyläther von der Formel



	Theorie		Versuch				pCt.
			I.	II.	III.	IV.	
C_{12}	144	61.02	61.02	60.73	—	—	
H_{16}	16	6.78	7.25	7.11	—	—	›
N_2	28	11.86	—	—	11.98	11.90	›
O_3	48	20.34	—	—	—	—	›
	236	100.00					

Um das Amid in die entsprechende Säure überzuführen, wurde dasselbe mit Natronlauge gekocht, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte. Die neutralisirte Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert, mit Bleiacetat gefällt und das so erhaltene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die freie Säure wurde in weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 160° erhalten und ergab bei der Analyse Zahlen, ans denen sich die Formel $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ berechnet.

	Theorie		Versuch				pCt.
			I.	II.	III.	IV.	
C_9	108	65.45	65.33	65.12	—	—	
H_{11}	11	6.73	6.99	7.62	—	—	›
N	14	8.49	—	—	8.61	9.04	›
O_2	32	19.33	—	—	—	—	›
	165	100.00					

Die Analyse sowie die sonstigen Eigenschaften der Verbindung stimmen für die von Stephan und Tiemann¹⁾ dargestellte α -Ani-

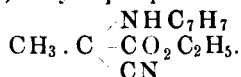
¹⁾ Diese Berichte XV, 2036.

lidopropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, deren Schmelzpunkt die Verfasser zu 162° angeben. Hieraus geht hervor, dass beim Kochen mit Natronlauge sich Kohlensäure abgespalten hat.

Andere von mir angestellte Versuche, um zu der Anilidoisobornsteinsäure oder dem Aethyläther derselben zu gelangen, blieben gleichfalls erfolglos.

Im Folgenden sind einige Versuche beschrieben, welche ich angestellt habe, um die Reactionsfähigkeit verschiedener anderer primärer, sowie einiger secundärer Amine gegen den α -Cyan- α -oxypropionsäureäthyläther zu prüfen.

α -(*o*-Toluido-) α -cyanpropionsäureäthyläther,



Nach 8stündigem Digeriren des Aethers mit *o*-Toluidin bei 80° schieden sich beim Verdunsten rosettenförmig gruppirte Nadelchen von grüner Farbe ab. Durch Umkrystallisiren erhielt man sie schneeweiss, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol, leicht löslich in Benzol. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 93° . Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C_{13}	156	67.24	67.06	—	
H_{16}	16	6.90	7.08	—	»
N_2	28	12.07	—	12.26	»
O_2	32	13.79	—	—	»
	232	100.00			

o-Toluidoisosuccinaminsäureäthyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NHC}_7\text{H}_7 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$

Das Nitril wurde in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, nach 24 Stunden in Wasser gegossen und unter Köhlen mit Ammoniak neutralisirt. Es schied sich dabei eine schmierige Masse aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren in langen, durchsichtigen Nadeln erhalten wurde. In all seinen Eigenschaften verhält sich der Körper dem Anilidoderivat sehr ähnlich; er ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Bei der Analyse wurden Werthe erhalten, welche mit den für die oben angegebene Formel berechneten übereinstimmen.

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₁₃	156	62.40	62.15	—	»
H ₁₈	18	7.20	7.63	—	»
N ₂	28	11.20	—	11.31	»
O ₃	48	19.20	—	—	»
	250	100.00			

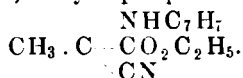
Das Amid wurde mit Kalilauge gekocht, solange eine Ammoniakentwicklung stattfand. Die neutralisirte und mit Essigsäure angesäuerte Lösung liess auf Zusatz von Bleiacetat ein schwerlösliches Bleisalz ausfallen, welches, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Säure lieferte, die in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° krystallisirte. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Benzol.

Die Elementaranalyse gab Werthe, welche nicht auf die erwartete *o*-Toluidoisobornsteinsäure, sondern auf die Formel einer *o*-Toluidopropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{NHC}_7\text{H}_7 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ stimmen.

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₁₀	120	67.04	66.76	—	»
H ₁₃	13	7.26	7.65	—	»
N	14	7.82	—	8.23	»
O ₂	32	17.88	—	—	»
	179	100.00			

Die *o*-Toluidopropionsäure ist von Stephan und Tiemann¹⁾ dargestellt, jedoch kein Schmelzpunkt und keine Analyse angegeben worden, so dass eine Identificirung mit der von mir gefundenen Säure nicht möglich war.

α -(*p*-Toluido-) α -Cyanpropionsäureäthyläther,



Erst nach 72stündigem Digeriren bei 100° schien eine Reaction eingetreten zu sein. Das Product roch sehr stark nach Blausäure und hinterliess beim Verdunsten eine braune, schmierige Masse, die erst bei längerem Stehen unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrte. Um den Körper von dem anhaftenden Oel zu befreien, wurde er auf poröse Thonplatten gebracht. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhielt man schwach bräunliche, glänzende Flitterchen, schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Benzol. Der Körper schmilzt bei 80.5°.

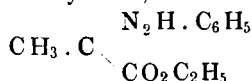
¹⁾ Diese Berichte XV, 2039.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₁₃	156	67.24	66.83	—	»
H ₁₆	16	6.90	7.42	—	»
N ₂	28	12.07	—	12.37	»
O ₂	32	13.79	—	—	»
		100.00			

Mit Phenylhydrazin reagirte der α -Oxy- α -cyanpropionsäureäther sehr leicht. Schon nach 12 stündiger Digestion bei 60° war eine Reaction eingetreten. Trotz der kurzen Reactionszeit und der niedrigen Temperatur roch das Product stark nach Blausäure. Beim Verdunsten schieden sich schöne, gelbe Nadeln ab, welche beim Kochen mit Natronlauge keine Blausäure abspalteten. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhielt ich lange, gelbe Spiesse, die bei 116° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 13.58 pCt. Stickstoff.

Sowohl diese Analyse als auch der Schmelzpunkt weisen darauf hin, dass unter Blausäureabspaltung der Fischer'sche¹⁾ Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthyläther,

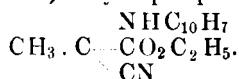


der bei 114—115° schmilzt und 13.60 pCt. Stickstoff verlangt, erhalten wurde.

Ein Versuch, an diese Verbindung ein zweites Molekül des α -Oxy- α -cyanpropionsäureäthers anzulagern, blieb erfolglos.

Metanitrilanilin konnte in keiner Weise mit dem α -Oxy- α -cyanpropionsäureäther in Reaction gebracht werden.

α -(α -Naphtylamido-) α -cyanpropionsäureäthyläther,



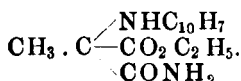
Der Aether wird 12 Stunden bei 80° mit der berechneten Menge α -Naphtylamin behandelt. Ich erhielt eine schwarze, schmierige Masse, die durch vielfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine, weisse Blättchen bildet. Dieselben sind schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 134°, ihre Analyse ergab folgende Werthe:

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2243.

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₁₆	192	71.64	71.21	—	»
H ₁₆	16	5.97	6.15	—	»
N ₂	28	10.45	—	10.72	»
O ₂	32	11.94	—	—	»
	268	100.00			

α -Naphthylamidoisossuccinaminsäureäthyläther,

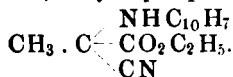


Der oben beschriebene Körper wird in analoger Weise wie die anderen Nitrile 24 Stunden in concentrirte Schwefelsäure gebracht. Beim Neutralisiren mit Ammoniak fällt ein schwärzlicher Körper aus, der durch Umkrystallisiren schliesslich in langen, weissen Nadeln erhalten wird. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem Wasser mit gelber Farbe und mit schöner grüner Fluorescenz, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 159°.

Bei der Analyse wurden erhalten:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₁₆	192	67.13	66.84	—	»
H ₁₈	18	6.30	6.67	—	»
N ₂	28	9.79	—	9.67	»
O ₃	48	16.78	—	—	»
	286	100.00			

α -(β -Naphthylamido-) α -cyanpropionsäureäthyläther,



Nach 24stündigem Kochen des α -Oxy- α -cyanpropionsäureäthers mit β -Naphthylamin hatten sich an den Gefässwänden kleine Rosetten angesetzt, welche in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, leichter löslich in heissem Alkohol und Benzol waren. Sie zersetzen sich unter Bräunung, ohne zu schmelzen, bei circa 200°. Die erhaltene Substanzmenge reichte nur zu einer Stickstoffbestimmung aus:

	Berechnet	Gefunden
N	10.45	10.57 pCt.

Ein Versuch, Methylanilin mit dem α -Oxy- α -cyanpropionsäureäther in Reaction zu bringen, ergab ein negatives Resultat.