

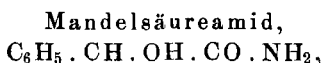
647. Joh. Biedermann: Ueber eine neue Bildungsweise des Amids, Anilids und Phenylhydrazids der Mandelsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die vorstehend beschriebene Bildungsweise des gut krystallisirenden α -Lactons der Phenyl- α -oxycrotonsäure fordert zu Versuchen auf, ob sich nicht auch andere α -Oxysäuren in α -Lactone umwandeln lassen.

Ich babe einige dahinzielende Versuche mit der Mandelsäure angestellt.

Wenn man bei 100° getrocknete und fein zerriebene Mandelsäure mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid sechs Stunden am Luftkühler erhitzt, das erkaltete Reactionsproduct in Wasser giesst, die gebildete Essigsäure mit Soda neutralisirt und die Lösung sofort mit Aether ausschüttelt, so erhält man beim Verdunsten des Aethers eine syrupartige Masse, welche im Exsiccator über Schwefelsäure allmählich zu einem festen Lack eintrocknet. Da die Substanz auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war, so wurde von der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung vorläufig Abstand genommen, und die Frage, ob sie thatsächlich das α -Lacton der Mandelsäure ist, vorläufig unentschieden gelassen. Ich habe indessen constatirt, dass der lackartige Körper sich gegen Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin genau ebenso wie das α -Lacton der Phenyl- α -oxycrotonsäure verhält und dass man denselben mit Vortheil zur Darstellung des Amids, Anilids und Phenylhydrazids der Mandelsäure verwenden kann.



entsteht, wenn man die soeben erwähnte Verbindung mit überschüssigem Ammoniak sechs Stunden lang in einer Verschlussflasche bei 100° digerirt. Beim Erkalten krystallisirt das Amid zum grösseren Theil aus, ein anderer Theil wird durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen. Die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Verbindung bildet weisse, bei 190° schmelzende Prismen, welche alle Eigenschaften des von Tiemann und Friedländer¹⁾ beschriebenen Mandelsäureamids zeigen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₈	96	63.57	63.44	—	—
H ₉	9	5.96	6.15	—	—
N	14	9.28	—	9.40	9.32
O ₂	32	21.19	—	—	—
	151	100.00			

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1967.

Mandelsäureanilid,
 $C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$,

bildet sich, wenn man die lackartige Substanz mit etwas überschüssigem Anilin in alkoholischer Lösung etwa 10 Stunden in Verschlussflaschen bei 100° digerirt.

Man überlässt den Alkohol der freiwilligen Verdunstung und krystallisirt das sich ausscheidende Reactionsproduct aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle um.

Das so dargestellte Mandelsäureanilid bildet weisse, bei 146° schmelzende Blättchen, welche sich schwer in Wasser, Benzol und Ligroin, leicht in heissem Alkohol und Aether lösen¹⁾:

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₄	168	74.01	73.85	—
H ₁₃	13	5.73	5.85	—
N	14	6.17	—	6.48
O	32	14.09	—	—
	227	100.00		

Mandelsäurephenylhydrazid,
 $C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot CON_2H_2C_6H_5$,

bildet sich, wenn man eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von dem lackartigen Körper — diesen nach der Formel $C_8H_6O_2$ zusammengesetzt angenommen — und Phenylhydrazin etwa fünf Stunden am Rückflusskühler kocht.

Das Phenylhydrazid der Mandelsäure scheidet sich beim Erkalten aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle in weissen, bei 182° schmelzenden Nadeln erhalten, welche in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin nahezu unlöslich sind und von Eisessig, siedendem Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden²⁾.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₄	168	69.42	69.54	69.32	—
H ₁₄	14	5.79	6.18	6.07	—
N ₂	28	11.57	—	—	11.78
O ₂	32	13.22	—	—	—
	242				

¹⁾ Dieselbe Verbindung ist bereits von A. Reissert und W. Kayser (Diese Berichte XXIII, 3702) auf einem anderen Wege erhalten worden.

²⁾ Dieselbe Verbindung ist bereits von A. Reissert und W. Kayser (Diese Berichte XXII, 2928) durch Erhitzen von Mandelsäure mit Phenylhydrazin erhalten und als Mandelsäurepseudophenylhydrazid beschrieben worden.