

Die Menge des in der angewandten Fraction enthaltenen Naphthalins dürfte mindestens 4—5 pCt. betragen.

Die im Vorstehenden angewandte Fritzsche'sche Methode zum Nachweis hochmolecularer aromatischer Kohlenwasserstoffe ist schon vor längeren Jahren von Burg <sup>1)</sup> auf Braunkohlentheeröle angewandt worden. Derselbe gab aber seine diesbezüglichen Versuche »vorläufig auf, weil sich das Eindringen in die Natur des Braunkohlentheers auf diesem Wege als zu schwer erwies«.

Ich gedenke in einer späteren Abhandlung den Nachweis zu liefern, dass gerade auf diesem Wege wichtige Aufschlüsse über die Natur der höher siedenden Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers erhalten werden können.

**248. Helen Abbott Michaël und John Jeanprêtre:  
Zur Kenntniss der Mandelsäure und ihres Nitrils.**

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

• Nachdem V. Meyer<sup>2)</sup> gezeigt hat, dass Phenylacetonitril ein Natriumderivat lieferte, welches zur Darstellung von homologen Nitrilen benutzt werden kann, war es wahrscheinlich, dass Phenyläthoxyacetonitril gegen Natrium in ähnlicher Weise sich verhalten würde. Die Ausbildung einer solchen Methode wäre insofern von Interesse, da man durch Einwirkung von Alkyljodiden und Erhitzen der alkylirten Verbindungen mit Salzsäure zur Synthese von der Atropasäure und Homologen derselben gelangen könnte.

Leider sind wir bei der Darstellung von Phenyläthoxyacetonitril auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen, und es ist uns bis jetzt nicht gelungen, dessen habhaft zu werden, aber die dahin zielenden Versuche haben einige interessante Thatsachen kennen gelehrt, die wir hier mittheilen möchten, sowie auch einige Versuche über das Amid und den Aethyläther der Mandelsäure. In Betreff der letztgenannten Verbindungen existiren Angaben in der Literatur, wonach beide Verbindungen in zweifachen Formen existiren sollen und es schien von Wichtigkeit, diesen Gegenstand näher zu untersuchen.

Wir haben zuerst das Natriumderivat des Mandelsäurenitrils darzustellen versucht, um darauf durch Einwirkung von Aethyljodid das gesuchte Phenyläthoxyacetonitril darzustellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1207.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 250, 123.

Die Auflösung des Natriums in absolutem Alkohol wurde langsam mit der entsprechenden Menge des Nitrils versetzt, wobei nur eine leichte Trübung entstand. Sodann wurde die äquivalente Menge Jodäthyl hinzugefügt und auf dem Wasserbade während einiger Stunden erwärmt. Wir haben aber nur Benzoin und Benzaldehyd aus dem Reactionsproduct gewinnen können. Es wurde nun die Einwirkung von Natrium allein auf Mandelsäurenitril in ätherischer Lösung untersucht. Es fand eine Einwirkung unter Wasserstoffentwicklung statt, aber das zuerst entstandene Natriumderivat hatte sich in Cyannatrium und Benzaldehyd zersetzt.

Wir haben nun das Phenyläthoxyacetonitril durch Darstellung des Phenylchloracetonitrils und Behandlung derselben mit Natriumäthylat darzustellen gesucht. Es wurde das Mandelsäurenitril tropfenweise zu einer Mischung von Phosphorpentachlorid mit dem dreifachen Gewichte Benzol gefügt, unter guter Abkühlung von aussen. Sobald die anfangs ziemlich heftige Reaction nachliess, wurde langsam auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Chlorid verschwunden ist. Nach Abkühlung wurde das Einwirkungsproduct vorsichtig auf zerkleinertes Eis gegossen, und nach vollständiger Zersetzung des Phosphoroxchlorids die Benzolschicht abgehoben.

Beim Abdestilliren des Benzols hinterblieb ein starkgefärbtes Oel, das im luftverdünnten Raume rectificirt wurde, und nach wiederholter Destillation ging die Hauptmenge zwischen  $131^{\circ}$  und  $133^{\circ}$  über:

0.1957 g Substanz gaben nach Carius 0.1856 g Chlorsilber.

0.1998 g Substanz lieferten 15.2 ccm Stickstoff bei 754 mm Druck und  $7^{\circ}$ .

Berechnet für $C_8H_6NCl$		Gefunden
Cl	23.43	23.45 pCt.
N	9.24	9.16 »

Das Phenylchloracetonitril bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Dämpfe auf Augen und Respirationsorgane einen ausserordentlich heftigen Reiz ausüben.

Wird dieses Nitril mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure im Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so findet vollständige Verseifung statt. Die gebildete farblose Krystallmasse wurde abgesaugt und mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat behandelt. Die filtrirte alkalische Lösung schied beim Ansäuern ein gelbliches Oel aus, das beim Stehen bald erstarrte. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielten wir die Säure in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $78^{\circ}$ , in Uebereinstimmung mit den Angaben von R. Meyer<sup>1)</sup> für die Phenylchloroessigsäure, was durch die folgende Chlorbestimmung noch bestätigt wurde.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 220, 43.

0.1804 g lieferten nach Carius 0.1478 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_8H_7O_2Cl$	Gefunden
Cl 20.50	20.30 pCt.

Den in Natriumcarbonat unlöslichen Theil krystallisirten wir mehrere Male aus heissem Benzol um. Die farblosen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln schmolzen ohne Zersetzung bei  $116^\circ$ .

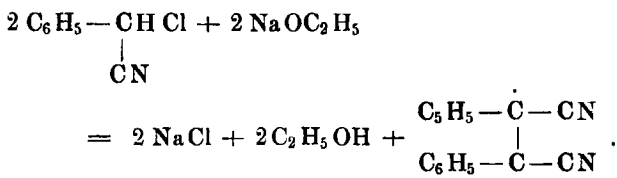
Diese Substanz ist das Amid der Phenylchloroessigsäure:

0.1404 g gaben 10.6 ccm Stickstoff bei  $13^\circ$  und 755 mm Druck.

Ber. für $C_8H_8ONCl$	Gefunden
N 8.86	8.26 pCt.

Die Einwirkung von Natriumäthylat auf das Chlornitril ergab ein unerwartetes Resultat. Bringt man das Nitril in eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag, während die Lösung eine blaugrüne, dann gelbliche Färbung annimmt. Nach mehrstündigem Stehen wird filtrirt und der Niederschlag mit Chloroform extrahirt, und von unlöslichem Salz abfiltrirt. Das Filtrat wurde verdunstet und der schwach gefärbte Rückstand, einmal aus Alkohol krystallisirt, schmolz bei  $158^\circ$ . Die aus einer Stickstoffbestimmung, sowie dem Schmelzpunkt gezogene Annahme dass der Körper Dicyanstilben sei, wurde durch Ueberführen in das Anhydrid der entsprechenden Säure vollkommen bestätigt.

Die Reaction wäre demnach folgendermaassen vor sich gegangen:



Zu einem ganz gleichen Resultate gelangten wir, als trocknes in Benzol suspendirtes Natriumalkoholat angewandt wurde.

Um die Bildung des Dicyanstilbens zu erklären, kann man annehmen, dass zuerst ein unstabiles Natriumderivat des Phenylchloroacetonitrils sich bildet, welches zugleich, unter Abspaltung von Salz, unter Polymerisation, oder auch dass zwei Moleküle desselben auf einander einwirken, um Dicyanstilben zu bilden.

Die beschriebenen Reactionen bieten eine vorzügliche Methode zur Darstellung vom Dicyanstilben, da das Chlornitril leicht in jeder Quantität darzustellen ist und die Ausbeute an Dicyanstilben bedeutend günstiger ist, als bei Anwendung des Verfahrens von Reimer <sup>1)</sup>.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung von Phenylchloroacetonitril das Doppelte der äquivalenten Menge Anilin und erwärmt lang-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1798.

sam auf dem Wasserbade, so scheidet sich salzsaures Anilin aus. Der Aetherrückstand wurde mit Wasser behandelt und sodann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, wobei farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $85^{\circ}$  erhalten wurden, was, wie das Ergebniss folgender Stickstoffbestimmung mit den Angaben für Phenylanilidoessigsäurenitril von C. O. Cech.<sup>1)</sup> und Tiemann und Piest<sup>2)</sup> vollkommen übereinstimmt.

0.1572 g Substanz lieferten 19 ccm Stickstoff bei  $13^{\circ}$  und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$	Gefunden
N	14.19	14.15 pCt.

Wird Mandelsäurenitril mit Essigsäureanhydrid in molecularer Menge während 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erwärmt, so bildet sich fast quantitativ die Acetylverbindung. Durch Destillation im Vacuum wurde sie als farbloses dickflüssiges Oel erhalten, das unter 25 mm Druck bei  $152^{\circ}$  (Bad  $170^{\circ}$ ) siedet.

Die Verbrennung dieser Verbindung lieferte entsprechende Zahlen:

0.1998 g Substanz gaben 0.4995 g Kohlensäure und 0.0988 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_3N$	Gefunden
C	68.57	68.37 pCt.
H	5.15	5.48 >

Das Acetylmandelsäurenitril, das man mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt hat, wurde langsam zu einem Ueberschusse von in Aether suspendirtem Natrium gefügt, worauf sich unter nur spärlicher Wasserstoffentwicklung ein gelblicher Niederschlag bildet. Zur Vollendung der Reaction wurde auf dem Wasserbade während zwei Stunden erwärmt. Der Niederschlag besteht theilweise aus einer natriumhaltigen Verbindung und wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Der unlösliche Rückstand liefert, aus Alkohol krystallisirt, prismatische Nadeln von constantem Schmelzpunkt bei  $134^{\circ}$ . Das saure Filtrat enthielt Blausäure und Essigsäure und setzte nach einiger Zeit sehr wenige tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt  $115^{\circ}$  ab, deren Zusammensetzung aber nicht ermittelt werden konnte.

Als Hauptproduct wurde die bei  $134^{\circ}$  schmelzende Verbindung gewonnen. Die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen stimmen annähernd auf Benzoin, obgleich durch wiederholte Krystallisation der Schmelzpunkt nicht erhöht werden konnte.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_2$		Gefunden	
		I.	II.	III.
C	79.2	78.55	78.76	79.34 pCt.
H	5.66	5.93	6.04	6.14 >

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 246.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2028.

Wie Fischer<sup>1)</sup> für das Benzoin angiebt, reducirt auch dieses Product Fehling'sche Lösung in der Kälte, und es mag die Differenz in dem Schmelzpunkt wie auch den Verbrennungen von einer nicht zu entfernenden Verunreinigung herrühren.

Ueber die Amide der Mandelsäure existiren folgende Angaben:

Zinin<sup>2)</sup> hat zuerst durch Einwirkung starker Säuren auf blausäurehaltiges Bittermandelöl eine krystallisirende, stickstoffhaltige, bei 194° schmelzende Verbindung erhalten, der er die Zusammensetzung  $2(C_6H_5 \cdot COH)HCN$  zuschrieb. Als er diesen Körper mit Wasser auf 180° erhitzte, gewann er das von ihm zum ersten Male beschriebene Amid der Mandelsäure vom Schmelzpunkt 132°. Später liessen Tiemann und Friedländer<sup>3)</sup> rauchende Salzsäure auf reines Mandelsäurenitril einwirken und gelangten zu einem Producte, das sie bei 190° schmelzend beschrieben. Eine beigegebene Verbrennung wies in vollkommener Uebereinstimmung auf das Mandelsäureamid hin.

C. Beyer<sup>4)</sup> stellte dann durch Erhitzen von salzsaurem Phenyloxyacetimidoäther ein Mandelsäureamid dar, das bei 132° schmolz. Indem er auf die Arbeit von Tiemann und Friedländer<sup>5)</sup> zurückkommt, vermuthet er in dieser Abweichung einen Fall von Polymerie.

In letzter Zeit ist von J. Biedermann<sup>6)</sup> eine Mittheilung erschienen, wo das angebliche  $\alpha$ -Lacton der Mandelsäure mit Ammoniak behandelt wird und auf diese Weise, wie die Analysen zeigten, das Amid der Mandelsäure erhalten wurde, welches aber bei 190° schmolz.

Um diese Abweichungen etwas eingehender zu studiren, haben wir die angeführten Versuche theilweise wiederholt.

Als wir nach den Angaben von Tiemann und Friedländer Mandelsäurenitril mit rauchender Salzsäure stehen liessen, fanden wir den gebildeten Kuchen aus zwei verschiedenen, krystallisirten Verbindungen bestehend. Durch Krystallisation aus Alkohol gewinnt man sogleich farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 194°, während aus der Mutterlauge eine bedeutend leichter lösliche Verbindung in rhombischen Tafeln erhalten wurde, die nach mehrmaliger Reinigung aus Alkohol constant bei 132° schmolzen und deren Menge mit der Stärke der Salzsäure zunahm.

Die höher schmelzende Verbindung ist in kaltem wie in heissem Wasser, Aether und kaltem Alkohol fast unlöslich, leicht löslich in

1) Ann. Chem. Pharm. 211, 215.

2) Jahresber. 1868, 626.

3) Diese Berichte XIV, 1967.

4) Journ. für prakt. Chem. 1885, 385.

5) loc. cit.

6) Diese Berichte XXIV, 4083.

heissem Alkohol. Eine Verbrennung ergab folgende Resultate, die für die von Zinin gegebene Zusammensetzung sprachen.

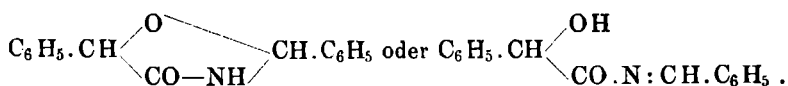
0.2394 g Substanz gaben 0.6595 g Kohlensäure und 0.1273 g Wasser.  
0.4095 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 763 mm Druck.

		Berechnet für			
$C_{15}H_{13}O_2N$		$C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{CHOH} \\   \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$		Gefunden	
C	75.31	63.57		75.13	pCt.
H	5.40	5.96		5.90	»
N	5.90	9.47		6.18	»

Wir haben nun das bei  $190^\circ$  schmelzende Amid nach den Angaben von Biedermann darzustellen versucht. Der schwach gefärbte Krystallbrei wurde in kochendem Alkohol gelöst, woraus sich beim Erkalten als einzelnes Product kleine rhombische Tafeln abschieden, deren Schmelzpunkt zu  $132^\circ$  statt, wie Biedermann angiebt, zu  $190^\circ$  gefunden wurde.

Um die Zusammensetzung des bei  $194^\circ$  schmelzenden Körpers zu beweisen, haben wir denselben auf folgendem indirekten Wege dargestellt. Das Mandelsäureamid wurde mit einer molecularen Menge von Benzaldehyd während zwei Stunden auf  $130^\circ$  erwärmt. Nach dem Erkalten wurde durch Waschen mit Aether etwas unveränderter Benzaldehyd entfernt, und die farblose Masse aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, und erwies sich als identisch mit dem vom Zinin erhaltenen Körper.

Für diese Körper sind zwei Constitutionen möglich, nämlich



Kommt ihm erstere Structure zu, so sollte er ein Nitrosoderivat liefern, während eine Verbindung mit der letzten Constitution leicht ein Acetylderivat bilden sollte. Die folgenden Versuche sprechen entschieden für die zweite Auffassung.

Die pulverisirte Verbindung wurde in Eisessig suspendirt und mit salpetriger Säure behandelt, es gelang jedoch in keinem Falle die Bildung einer Nitroverbindung zu constatiren. Wurde sie dagegen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler während einiger Zeit erhitzt, so entstand eine aus Alkohol in schöngebildeten Prismen krystallisirende Verbindung, die bei  $123^\circ$  schmilzt:

0.2580 g Substanz gaben 0.6842 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_3N$	Gefunden
C	72.59	72.32 pCt.
H	5.33	5.66 »

In der Literatur über Mandelsäure findet sich noch ein weiterer Punkt, den wir in Folgendem aufzuklären gesucht haben.

Naquet und Louguinine<sup>1)</sup> haben den Mandelsäureäthylester durch Einwirkung von Jodäthylin auf das Silbersalz dargestellt und als einen krystallinischen Körper vom Schmelzpunkte 79° beschrieben. C. Beyer<sup>2)</sup> hat denselben Aether durch Spaltung von Phenoxycetimidoäther beim Erhitzen mit Wasser erhalten, und als eine farblose, in Kältemischung erstarrende Flüssigkeit beschrieben, die bei 250° unzersetzt destillirt. Vor Allem handelte es sich darum, nach den Angaben von Naquet und Louguinine die bei 79° schmelzende Verbindung zu bereiten. Das im Vacuum getrocknete Silbersalz erhitzen wir im geschlossenen Rohre bei 100° während 12 Stunden mit einem geringen Ueberschuss von Jodäthyl. Das Reactionsproduct wurde mit Aether ausgezogen und der nach dem Verdampfen des Aethers bleibende gefärbte Rückstand destillirt. Schon nach der zweiten Destillation erhielten wir ein vollkommen farbloses, stark lichtbrechendes, Oel, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Beyer.

Nach einiger Zeit aber erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther wurden sehr feine seiden-glänzende Nadelchen erhalten, die bei 34° constant schmolzen und deren Zusammensetzung durch folgende Verbrennung bestätigt wurde.

Ber. für $C_6H_5CH(OH)COOC_2H_5$		Gefunden
C	66.67	66.50 pCt.
H	6.67	6.73 »

Es gelang uns nicht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 79° darzustellen, sodass es scheint, als ob Naquet und Louguinine nicht den Mandelsäureäther, sondern wohl ein anderes Derivat der Säure in Händen gehabt haben.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. 1866, 5, 255.

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. 1885, 389.