

Eine Einwirkung der in Chloroform gelösten Substanzen auf das polarisirte Licht fand, wie zu erwarten stand, nicht statt.

In chemischer Beziehung dürften sich die 3 Modificationen gleichartig verhalten, wenigstens konnten bis jetzt Unterschiede nicht aufgefunden werden. Man hat es daher hier mit einem Beispiel von physikalischer Isomerie zu thun.

296. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber Schiff'sche Basen.

[Aus dem Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu München.]

In unserer Abhandlung über Aldehydgrün¹⁾ kamen wir zu der Ansicht, dass diese schwefelhaltige Basis durch Anlagerung von

Schwefelwasserstoff an die im Aldehydgrün enthaltene Gruppe: $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \vdots \\ \text{N} \\ \vdots \end{array}$

entstanden sei. Da nun ein solches Stickstoff-Kohlenstoffpaar den zuerst hauptsächlich von H. Schiff²⁾ aufgefundenen und deshalb nach ihm genannten Basen gemein ist, so versuchten wir die bei dem Aldehydgrün beobachtete Anlagerung auch bei den einfachsten Schiff'schen Basen zu erreichen. Bei dieser Gelegenheit ergab sich ganz von selbst ein genaueres Studium der genannten Basen überhaupt und wir wollen daher zunächst auf diese eingehen.

Die Schiff'schen Basen der aromatischen Aldehyde entsprechen der Formel des Benzylidenanilins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches als Typus dieser Verbindungen gelten darf. Dieselben sind meist wohl definirte, krystallisirte Verbindungen, von denen im Laufe der Zeit eine sehr grosse Anzahl dargestellt worden ist, die einzeln aufzuführen hier zu weit führen würde. Geringer ist die Zahl der aus fetten Aldehyden dargestellten Schiff'schen Basen und nur wenige derselben sind wohl definirte krystallisirte Körper. Wir heben davon hervor das Aethylidenanilin von Schiff³⁾, das Valeraldehydanilin von Lippmann

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1700.

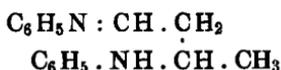
²⁾ Laurent und Gerhard hatten schon vorher das Benzoylanilid (Benzylidenanilin) dargestellt, Compt. rend. des trav. de chim. 1850, 117; ferner Schischkoff das Salicylanilid, compt. rend. 45, 272.

³⁾ H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 131, 118; Suppl. 3, 343; Ann. Chem. Pharm. 140, 92; 148, 330; 201, 355; 210, 114, sowie diese Berichte IX, 830

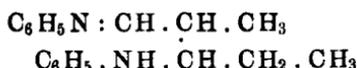
⁴⁾ Schiff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 344. Vergleiche auch Schiff, Ann. Chem. Pharm. 210, 118.

und Strecker¹⁾ und das Anhydroformaldehydanilin vom Schmelzpunkt 140° von Tollens²⁾ und Pratesi³⁾.

Ueber die Moleculargrösse dieser Verbindungen war bisher nichts Sicheres bekannt. Wir fanden mittels der Raoult'schen Methode, dass dem Anhydroformaldehydanilin vom Schmelzpunkt 140° die dreifache Formel, dem Anhydrovaleraldehydanilin und dem Acetaldehydanilin die zweifache Formel zukommt. Während aber das Anhydroformaldehydanilin und das Anhydrovaleraldehydanilin sich in ihren Reactionen wie die einfachen Basen verhalten, also leicht in diese gespalten werden, zeigt das Acetaldehydanilin und das demselben entsprechende, im hiesigen Laboratorium dargestellte Derivat des Propylaldehyds ein völlig abweichendes Verhalten. Die nähere Untersuchung zeigte, dass diesen Basen eine ganz andere Structur zukommt. Im Gegensatz zu den ersteren geben sie Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoverbindungen und enthalten somit eine Imidogruppe. Ferner lagern sie Brom an und gehen mit Leichtigkeit in Chinolinderivate über. Fasst man alle diese Momente zusammen, so ergibt sich als wahrscheinlichster Ausdruck für das Acetaldehydanilin die Formel



welche Reaction der Aldolbildung aus Acetaldehyd zu vergleichen ist, und für das Propylaldehydanilin die Formel:



Beim Erhitzen mit Salzsäure wird unter Anilinabspaltung aus ersterem Chinaldin, aus letzterem α -Aethyl- β -Methylchinolin. Eine gleiche Polymerisation der zunächst einfachen Basis in diese bimoleculare Form von secundärem Charakter konnten wir bisher nur noch bei dem Anilid des Isobutylaldehyds aber hier nur in partieller Weise constatiren, während in allen anderen Fällen die Polymerisation in einfacher Weise d. h. ohne den tertiären Charakter der Basis und der darauf beruhenden Eigenschaften zu ändern, sich vollzieht.

Es gelang uns indess, alle diese Basen ohne Ausnahme in der einfachen Form, wobei sie als Oele auftreten, durch Einwirken der Agentien in der Kälte zu erhalten und durch Blausäureanlagerung in der Form ihrer Nitrile zu fixiren. Lässt man die Basen einige Zeit stehen, so gehen sie in die polymeren meist festen Formen über und zwar die Acet- und Propylaldehydbase in die secundären di-

¹⁾ Lippmann und Strecker, diese Berichte XII, 74.

²⁾ Tollens, diese Berichte XVII, 657.

³⁾ Pratesi, Gazzetta chimica 14, 351.

Vergl. auch Sarokin, Journ. für prakt. Chemie 37, 291.

molecularen Formen, die übrigen in die polymeren Formen vom ursprünglichen tertiären Basencharakter.

Nie konnten wir bei all diesen Versuchen eine isomere Form der Condensationsproducte der Aldehyde mit Anilin und dessen Homologen nachweisen und die von H. Schiff erwähnten isomeren Formen, z. B. des Anhydrobenzaldehydanilins¹⁾ und des Anhydrobenzaldehydtoluidins²⁾ konnten wir auch bei peinlichster Wiederholung der Schiff'schen Versuche nicht bekommen. Desgleichen ist es uns auch in anderen Fällen, wo wir nach Isomeren von Schiff'schen Basen suchten, nicht gelungen solche zu finden.

Die Anlagerungsfähigkeit Schiff'scher Basen haben wir, wie im experimentellen Theil gezeigt werden soll, von Schülern an einer grossen Anzahl dieser Verbindungen, sowie auch an Hydrazonen und Oximen, die ja auch eine doppelt gebundene Kohlenstoffstickstoffgruppe enthalten, prüfen lassen.

Zunächst interessirte uns in Rücksicht auf das Aldehydgrün die Schwefelwasserstoffanlagerung. Am glattesten scheint bezeichnender Weise das Aldolanilin zu reagiren, dessen Atomcomplex wir ja im Aldehydgrün als schwefelbindend annehmen. Hier wie dort sind indess die Producte sämmtlich amorpher Natur und ihre Untersuchung noch nicht ganz fertiggestellt.

Das Anhydroformaldehydanilin giebt ein sehr beständiges krystallinisches Schwefelwasserstoffanlagerungsproduct, während die Thioverbindungen des Benzyliden- und Valerylidenanilins beim Behandeln mit indifferenten Lösungsmitteln in Anilin und Thioaldehyde zerfallen.

Als weitere Anlagerungsversuche wurden Wasserstoffadditionen durchgeführt. Dieselben gelangen vorläufig beim Formaldehydanilin mit Zink und Salzsäure und beim Valeraldehydanilin mit Natrium und Amylalkohol. Schon früher hat übrigens O. Fischer und seine Schüler³⁾ in zahlreichen Fällen solche Reductionen mit Natrium und absolutem Alkohol durchgeführt. Es entstehen so monomethylirte aromatische Amine.

Weitaus am interessantesten gestalteten sich indess die Anlagerungsversuche mit Blausäure.

Vereinzelte Fälle von Blausäureaddition an Schiff'sche Basen finden sich bereits in der Literatur verzeichnet. So hat Haarmann⁴⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 346.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 96.

³⁾ Diese Berichte XIX, 748. Ann. Chem. Pharm. 241, 328. Steinhart, ebenda 241, 332. Emmerich, ebenda 241, 343. Kohler, ebenda 241, 358. Zaunschirm, ebenda 245, 279. Uebel, 245, 289.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 348. Allerdings muss bemerkt werden, dass Haarmann das Product nicht für ein Nitril, sondern ein cyanwasserstoffsaures Salz hielt.

mit Erfolg Blausäure an Anhydrosalicylaldehydanilin, Cech¹⁾ an Benzylidenanilin, der eine von uns²⁾ an Hydrobenzamid angelagert, aber diese Versuche erfreuten sich nur geringer Beachtung und vor Allem keiner Verallgemeinerung, während wir fanden, dass die Blausäureanlagerung geradezu als eine allgemeine Reaction der Schiff'schen Basen bezeichnet werden muss. Die Anlagerung wurde unter Abkühlung manchmal auch bei gewöhnlicher Temperatur mit wässriger, zum Theil wasserfreier Blausäure durchgeführt. Wir haben dieselbe an folgenden zum grossen Theil neu dargestellten Basen erprobt:

An den Anilbasen des Formaldehyds, Acetaldehyds, Propylaldehyds, Normal- und Isobutylaldehyds, Isoamylaldehyds, Oenanthols, Aldols und Tiglinaldehyds. Ferner an der Anil- und Tolylverbindung der Brenztraubensäure, der Anilverbindung des Acetessigesters, den Benzylidenderivaten des Methyl- und Aethylamins, den Anilverbindungen des Benzaldehyds, Salicylaldehyds, *p*-Nitrobenzaldehyds und Zimmtaldehyds, der Benzylidenverbindung des *p*-Toluidins und *p*-Nitroanilins, der Anilverbindung des Benzophenons, des Benzöins und schliesslich den Anisidinverbindungen des Zimmt- und *m*-Nitrozimmtaldehyds.

Sämmtliche lagern Blausäure an mit Ausnahme der Brenztraubensäurederivate.

Eine interessante Methode der Nitrilbildung, die nie versagte und durch die es, wenn andere Methoden fehlschlügen, immer gelang die einfachen Basen in Form ihrer Nitrile zu fixiren, ehe sie in die polymeren Formen übergangen, bestand darin, dass wir das Anilin oder überhaupt das Amin in Aether lösten, Blausäure hinzufügten und den Aldehyd zutropfen liessen.

Die Nitrile gaben die Ausgangsproducte für die Darstellung zahlreicher, theilweise interessanter Säureamide und Säuren. So liess sich auf diesem Wege die für den Indigo bedeutsame Phenylamidoessigsäure mit Leichtigkeit und quantitativ darstellen.

Bei den meisten Schiff'schen Basen, die wir prüften, erfolgte wie erwähnt die Addition der Blausäure leicht, manchmal sogar unter heftiger Reaction aber zuweilen auch etwas schwieriger. Unausführbar war dieselbe, wie ebenfalls schon erwähnt, nur beim Anilid der Brenztraubensäure. Schwierig war dieselbe beim Anilid des Benzöins (Voigt, Journ. f. pr. Chem. 34, 2), welches allerdings ein sehr complexes Molekül darstellt.

Von den einfachen Schiff'schen Basen dehnten wir die Reaction auf Hydrazone und Oxime aus. Wir fanden hierbei, dass nur die Hydrazone von Aldehyden und Ketonen der Fettreihe anlagerungs-

¹⁾ Diese Berichte XI, 246.

²⁾ Plöchl, diese Berichte XIV, 1139.

fähig sind, die der aromatischen Reihe aber nicht. So lagerten beispielsweise die Hydrazone des Acetaldehyds, Propylaldehyds und Acetons an, nicht aber die des Benzaldehyds, Zimmtaldehyds, Acetophenons und Benzophenons. Genau das gleiche Verhalten zeigten die Oxime, die wir geprüft haben. So lagerten Acetaldoxime, Acetonoxim und das Oxim des Methyläthylketons an, nicht aber die beiden Benzaldoxime und das Benzophenonoxim. Es scheint daher, dass in dieser Beziehung eine vollständige Parallele zwischen Hydrazonen und Oximen besteht.

Im Folgenden geben wir eine Uebersicht der geprüften Hydrazone und Oxime:

Aethylidenhydrazon, Propylidenhydrazon, Oenantholhydrazon, die Hydrazone des Acetons, der Brenztraubensäure und des Acetessigesters, das Aethylidendiphenylhydrazon, Benzylidenhydrazon, Benzophenonhydrazon, Acetophenonhydrazon, die beiden isomeren Formen des Orthonitrophenylglyoxylsäurehydrazons, die Oxime des Acetaldehyds, Propylaldehyds, Acetons und Aethylmethylketons, die beiden isomeren Formen des Benzaldoxims, das Acetophenonoxim und das Benzophenonoxim, die drei isomeren Formen des Benzildioxims, das Oxim der Brenztraubensäure und das Oxim des Brenztraubensäureesters.

Theoretisches.

Aus dem vorstehenden Bericht unserer Versuchsergebnisse ergibt sich eine unzweifelhafte Gesetzmässigkeit in der Anlagerung von Blausäure bei Schiff'schen Basen, Hydrazonen und Oximen.

Die Schiff'schen Basen, d. h. die Condensationsproducte aus Anilin und dessen Homologen mit Aldehyden und Ketonen, lagern an, gleichviel ob die Substituenten an dem die Doppelbindung enthaltenden Kohlenstoff-Stickstoffpaar der fetten oder aromatischen Reihe angehören, mit Ausnahme des Anilids und Toluidids der Brenztraubensäure. Von den Hydrazonen und Oximen zeigen diese Eigenschaft nur die mit Alkylen der Fettreihe, während die mit Alkylen der aromatischen Reihe keine Blausäure anlagnern.

Es correspondiren also die Schiff'schen Basen in Bezug auf ihr Anlagerungsvermögen von Blausäure mit den Oximen und Hydrazonen, welche aliphatische Radicale enthalten; es correspondiren andererseits — aber in Bezug auf das Unvermögen Blausäure anzulagern — die Verbindungen des Anilins, Phenylhydrazins und Hydroxylamins mit Brenztraubensäure und die Hydrazone und Oxime, welche aromatische Radicale enthalten.

Wenn man nun nach Gründen sucht für dieses so verschiedene Verhalten analog constituirter Verbindungen, so wird man unwillkürlich zur Betrachtung räumlicher Verhältnisse in denselben geführt.

Die Oxime und Hydrazone der Fettreihe, die ausschliesslich Alkyle resp. Wasserstoff am doppelt gebundenen Kohlenstoffatom der Gruppe $=C=N-$ haben, sind in stereoisomeren Formen noch nicht erhalten worden, und ebensowenig konnten Raumisomere bei den Schiff'schen Basen aufgefunden werden, trotzdem von verschiedenen Seiten und auch von uns aufs Eifrigste darnach gefahndet wurde. Die Hydrazone und Oxime der aromatischen Reihe dagegen treten in stereoisomeren Formen auf.

Wir glauben demnach, dass die Blausäure anlagernden Verbindungen dieser drei Körperklassen symmetrisch in dem Sinne configurirt sind, dass die drei Valenzen des doppelt gebundenen Stickstoffatoms in einer Ebene liegen. Die nicht anlagernden Verbindungen sind dagegen im entsprechenden Sinne asymmetrisch, die dritte Valenz des doppelt gebundenen Stickstoffs ist also bei ihnen aus der Ebene der beiden anderen Valenzen herausgedrängt.

Bei den Oximen und Hydrazonen mit ihren sehr activen Gruppen $-(OH)$ und $-NH \cdot C_6H_5$ genügt der Eintritt eines aromatischen Radicals um die dritte Valenz des Stickstoffatoms aus der Ebene der beiden anderen hinauszurücken, während die fetten Alkyle diesen Gruppen gegenüber weniger wirksam zu sein scheinen. Hier bedarf es der Einführung eines mehr wirksamen Radicals der Fettreihe, wie z. B. eines $COOH$, um Asymmetrie hervorzurufen, so sind beispielsweise die Oximätherbernsteinsäuren¹⁾ und das Oxim und Hydrazon der Brenztraubensäure asymmetrisch.

Bei den Schiff'schen Basen ist das am Stickstoff sitzende Radical im Vergleich zum $-(OH)$ und $-NH \cdot C_6H_5$ bei Oximen und Hydrazonen wenig activ; es sind auch deshalb die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Substituenten am Stickstoff und Kohlenstoff keine so ausgeprägten und es bedarf der Einführung eines stark negativen (wohl auch positiven) Radicals, um die dritte Valenz aus der Ebene herauszudrücken.

Was nun unsere Stellung anlangt zu den beiden geistreichen Kämpfern auf dem Gebiete der Stereoisomerie des Stickstoffs, V. Meyer und Hantzsch, so müssen wir zunächst constatiren, dass auch jetzt noch kein Stereoisomeres einer Anilverbindung existirt, das V. Meyer zwänge, seinen Standpunkt aufzugeben. Wir haben uns vielfach, aber immer vergeblich bemüht, ein Isomeres bei der Darstellung solcher Basen selbst, oder durch Umlagerung derselben zu finden. Wir können aber andererseits nach unseren Auseinandersetzungen die Auffindung dieser von so vielen Seiten gesuchten Verbindungen doch nur als eine Frage der Zeit ansehen.

¹⁾ Cramer, diese Berichte XXIV, 1198.

Hantzsch¹⁾ hat es durch die Beckmann'sche Reaction freilich sehr glaublich gemacht, dass in diesen öligen Oximen, obwohl sie sich nicht trennen lassen, doch 2 Isomere vorliegen, da sie bei der Beckmann'schen Umlagerung immer zweierlei Säureamide geben.

Wir können aber dies gleich V. Meyer und Auwers²⁾ als eine vollgültige Beweisführung nicht anerkennen. Wir wissen nicht, was bei dieser noch dunklen Reaction für Zwischenproducte entstehen, die schliesslich zu den beiden Säureamiden führen und glauben nicht, dass sie einen Rückschluss auf den Charakter des in Reaction getretenen Oxims erlauben. Wir könnten uns die Reaction vorstellen, als wenn man z. B. Aethylmethylphenylamin mit Salzsäure spaltete. Auch hier würde das gleichzeitige Auftreten von Chlormethyl neben Aethylphenylamin und von Chloräthyl neben Methylphenylamin keinen Gegenbeweis für den einheitlichen Charakter des Ausgangsproductes bilden.

Unsere Ansicht, dass asymmetrische Stickstoffverbindungen keine Blausäure anlagern dürfen, forderte endlich noch zu Versuchen an einigen uns zugänglichen Stereoisomeren heraus.

Wir verdanken der ausserordentlichen Liebenswürdigkeit des Hrn. V. Meyer die Fehrlin'schen *o*-Nitrophenylglyoxylsäurehydrazone, die wir sofort der Einwirkung von Blausäure unterwarfen. Wir fanden aber, dass dieselben keine Blausäure anlagerten und ebensowenig konnten wir Additionsproducte mit den beiden Benzaldoximen und den drei Benzildioximen erhalten. Wir zweifeln nicht daran, dass auch die in zwei geometrischen Isomeren auftretenden Körper von Hantzsch sich einer Blausäureaddition unzugänglich erweisen werden.

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte XXIV, 4018.

²⁾ V. Meyer und Auwers, diese Berichte XXIV, 4229.

³⁾ Nach Fertigstellung dieser Arbeit erfuhren wir (Chem. Ztg. 1892, 182) die Existenz zweier krystallisirter Acetaldoxime, welche W. R. Dunstan und T. S. Dymond vom Schmelzpunkt 12^o und 46.5^o dargestellt haben. Die Verfasser lassen es noch unentschieden, ob beide Verbindungen isomer oder polymer sind. Nach unseren Versuchen lagert eines Blausäure an, und wir glauben demnach, dass die zweite Modification jedenfalls nicht stereoisomer ist. Sie könnte aber auch polymer oder physikalisch isomer sein. Um einen ähnlichen Fall zu zeigen, haben der eine von uns und Rohde unsere Erfahrungen an der α -Phenylhydrozimmtsäure etwas früher als beabsichtigt publicirt. Wir verweisen indess auch auf die Erfahrungen von Tollens, diese Berichte XVII, 664 und die diesbezüglich dort zusammengestellte Literatur, besonders aber auf die Abhandlung von O. Lehmann Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie Bd. 1, 96 u. ff.

Experimenteller Theil.

J. Hofer: Anlagerungen an Anhydroformaldehydanilin.

Das zu den nachfolgenden Versuchen nöthige Anhydroformaldehydanilin¹⁾ wurde in der Weise hergestellt, dass man Anilin und die äquimoleculare Menge Formaldehyd (in 40procentiger Lösung angewandt) mit einander vermischte, die hiebei eintretende starke Erhitzung durch Kühlen mässigte und das nach einigen Stunden erstarrte Gemenge durch Zerreiben unter Wasser und Absaugen reinigte. Es erweist sich der so erhaltene Körper wie Tollens und Pratesi angeben, als ein Gemisch, indem durch Benzol eine schön krystallisirende bei 140° schmelzende Substanz, das Anhydroformaldehydanilin von Tollens oder das Methylenanilin von Pratesi, ausgezogen werden konnte, während ein in Benzol fast unlöslicher feinkrystallinischer Körper zurückblieb. Von dem ersteren, der sich in Benzol leicht und vollständig löste, entgegen den von Tollens beobachteten Erscheinungen, wurde eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in genanntem Lösungsmittel vorgenommen, welche die wahrscheinliche Annahme, dass 3 Moleküle der einfachen Formel $C_6H_5 \cdot N : CH_2$ unter Polymerisation zusammengetreten seien, vollkommen bestätigt.

Gefunden	Berechnet
295	315

Von dem zweiten Körper musste seiner Unlöslichkeit halber die Bestimmung des Moleculargewichts unterbleiben, derselbe ist wohl ohne Zweifel ein noch höheres Polymerisationsproduct, das aber alle Reactionen des einfacheren einging.

Addition von Blausäure. In 50 g absoluter Blausäure wurden 50 g gewöhnliches Anhydroformaldehydanilin unter guter Kühlung eingetragen. Erst nach längerer Zeit trat sichtbare Einwirkung ein, und die Schiff'sche Base löste sich nach und nach vollkommen auf. Nach dem Stehen über Nacht liess man die überschüssige Blausäure abdunsten, wobei ein krystallinischer Körper zurückblieb. Dieser wurde auf Thontellern zerrieben und aus einer Mischung hochsiedenden Ligroins und Aether in Form rein weisser, grosser Blätter erhalten vom Schmelzpunkt 43°. Dieses Nitril löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser²⁾.

Die Verseifung wurde durch Kochen mit concentrirter Salzsäure ausgeführt. In wenigen Minuten war das Nitril gelöst und in Phenyl-

¹⁾ Tollens, diese Berichte XVII, 657; Wellington & Tollens diese Berichte XVIII, 3309; Pratesi, Gazz. chim. 14, 355.

²⁾ Engler, diese Berichte VI, 1004 konnte es auf anderem Wege nur als dickes Oel erhalten.

glycocoll übergeführt. Um diese Säure zu gewinnen, dampfte ich auf dem Wasserbade stark ein, löste dann in möglichst wenig Wasser auf und fällte vorsichtig mit Ammoniak. Die Säure fiel etwas rothgefärbt aus, konnte aber schon bei einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle in weissen, kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 126° , dem der Anilidoessigsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ gewonnen werden. Sie stimmte in ihren physikalischen Eigenschaften mit derselben überein, ergab ein schön grünes Kupfersalz, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag und ging leicht in Indigo über. — Auf die Wichtigkeit dieser Darstellungsweise des Phenylglycocolls für die technische Indigofabrikation braucht wohl nicht besonders hingewiesen zu werden.

Addition von Schwefelwasserstoff. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Base, die in Benzol vertheilt war, wurde ein schwefelhaltiger Körper vom Schmelzpunkt 93° gewonnen, dessen vorläufige Untersuchung auf ein Additionsproduct aus Schiff'scher Base und Schwefelwasserstoff hinwies. Bei den Versuchen, ihn wieder herzustellen, konnte er aber nicht mehr erhalten werden, an seine Stelle trat ein anderer schwefelhaltiger schön krystallisirender Körper, dessen Schmelzpunkt von $112-117^{\circ}$ schwankte. Der bei 93° schmelzende Körper ergab bei der Analyse Zahlen, die sich auf eine Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix} > S$ deuten liessen.

Die Untersuchung beider Körper ist indess noch nicht abgeschlossen.

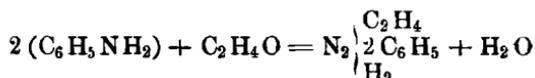
Addition von Wasserstoff. Während O. Fischer das Benzylidenanilin durch Erhitzen mit Natrium und absolutem Alkohol in Benzylanilin überführte, wendete ich wegen der Schwerlöslichkeit meiner Base in Alkohol Zinkstaub und Salzsäure an. Die Base wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, was ohne sichtbare Zersetzung stattfand, und Zinkstaub in kleinen Portionen nach und nach eingetragen. Nach genügendem Zusatz wurde alkalisch gemacht und die Basen abgetrieben. Das Wasserdampfdestillat besass einen eigenthümlichen Indolgeruch. Zur Isolirung des erwarteten Monomethylanilins wurde die Nitrosoverbindung hergestellt, diese gereinigt und mit Zinn und Salzsäure zerlegt, und das Monomethylanilin in die Acetylverbindung übergeführt. Dieselbe wurde aus Ligroin umkrystallisirt und besass den Schmelzpunkt 101° , wie ihn Hepp, diese Berichte X, 329 für diese Verbindung angiebt.

F. Eckstein: Condensation von Anilin mit Acetaldehyd.

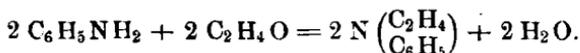
H. Schiff erhielt mit Anilin und Acetaldehyd zwei Verbindungen, ein Oel welches er sich durch Wechselwirkung¹⁾ von zwei Molekülen

¹⁾ H. Schiff, Lieb. Ann. Suppl. III, 343.

Anilin und einem Molekül Aldehyd unter Austritt eines Moleküls Wasser folgendermassen entstanden denkt:



und einen krystallinischen Körper, welcher sich durch Einwirkung von zwei Molekülen Anilin auf zwei Molekülen Aldehyd unter Austritt von zwei Molekülen Wasser nach folgender Gleichung bildet:



Nach der Vorschrift Schiff's verfahrend, erhielt ich ebenfalls zwei Verbindungen, welche sich jedoch in Bezug auf ihre empirische Zusammensetzung nicht von einander unterscheiden.

Giebt man zu Anilin, welches in der gleichen Menge Alkohol (90 pCt.) gelöst ist, die moleculare Menge Acetaldehyd unter Eiskühlung nach und nach hinzu, so dass die Temperatur nicht über 10° C. steigt, so scheidet sich unter lebhafter Reaction ein dunkelgelbes Oel ab, welches alsbald unter Rothfärbung zu einer mehr oder weniger schmierigen krystallinischen Masse erstarrt. Die ätherische Lösung derselben scheidet besonders auf Zusatz von Petroläther ein weisses Krystallpuder ab. Man erhält so eine Ausbeute von 20 bis 25 pCt. Rohproduct, welches aus Aether in schön ausgebildeten bis einen halben Centimeter grossen Krystallen, nach Angabe von Prof. Haushofer dem rhomboëdrisch-hexagonalen Systeme angehörnd, auskrystallisirt.

Der Körper schmilzt bei 126°, siedet bei 300° unzersetzt und löst sich schwierig in Alkohol und Benzol, leichter in Aether.

- I. 0.1596 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.1145 g Wasser und 0.4708 g Kohlensäure.
- II. 0.202 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 22.2 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° C. und 724 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$	I.	II.
H	7.57	7.71	— pCt.
C	80.67	80.50	— „
N	11.76	—	11.98 „

Diese Verbindung bildet mit Salzsäure und Essigsäure erhitzt Chinaldin; sie lagert im Gegensatz zum Anhydroformaldehydanilin keine Blausäure und keinen Schwefelwasserstoff an, dagegen bildet sie eine Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoverbindung, woraus sich die Anwesenheit einer Imidgruppe ergibt. Es liegt demnach die einfache Schiff'sche Base von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}.\text{CH}_3$ nicht vor, welche sich indess bei der Darstellung stets anfangs bildet und

als Oel abscheidet, was die Anlagerung von Blausäure beweist. Es muss deshalb die oben beschriebene feste Base ein Condensationsproduct der einfachen Schiff'schen Base sein und zwar nach einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult aus zwei Molekülen derselben bestehend. Die leichte Ueberführung der Base in Chinaldin und sonstige Erwägungen machen eine der beiden folgenden Formeln wahrscheinlich.

- 1) $C_6H_5N:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot HNC_6H_5$
- 2) $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4N:CH \cdot CH_3$.

Acetyl- und Benzoylproduct der dimolecularen Basis vom Schmelzpunkt 126° . Die Acetylierung wurde sowohl durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 120° , als auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler ausgeführt. Das braune ölige Reactionsproduct wurde in beiden Fällen mit Wasser verdünnt, worauf sich ein Oel abschied, welches nach einigem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle lösen sich in heissem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigten sie den Schmelzpunkt 188° . Die Analyse ergab eine mit der Theorie nicht übereinstimmende Kohlenstoffmenge, was wohl an der schweren Verbrennbarkeit des Körpers liegt.

- I. 0.1776 g Substanz gaben mit Kupferoxyd in geschlossener Röhre verbrannt 0.121 g Wasser und 0.4895 g Kohlensäure.
- II. 0.197 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei in geschlossener Röhre verbrannt 0.139 g Wasser und 0.5445 g Kohlensäure.
- III. 0.167 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 14.25 ccm feuchten Stickstoff bei $16^\circ C$ und 721 mm Druck.
- IV. 0.2975 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 25 ccm feuchten Stickstoff bei $15.5^\circ C$. und 718 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_{18}H_{20}N_2O$	I.	II.	III.	IV.
H	7.14	7.5	7.94	—	— pOt.
C	77.14	75.21	75.37	—	— „
N	10.0	—	—	9.46	9.3 „

Das Acetylproduct nimmt Brom auf und bildet ein bei 150 bis 153° schmelzendes Bromproduct, dessen Untersuchung noch aussteht.

Die Benzoylierung der festen Base führte ich nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Schütteln mit Benzoylchlorid in benzolischer Lösung aus. Das sich in weissen seidenglänzenden Blättchen abscheidende Benzoylproduct schmilzt bei 218° und ist selbst in siedendem Alkohol, Aether und Benzol fast unlöslich. Gegen Säuren verhält es sich indifferent.

- I. 0.190 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.117 g Wasser und 0.56 g Kohlensäure.
 II. 0.213 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.1275 g Wasser und 0.6295 g Kohlensäure.
 III. 0.164 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei 7.5° C. und 726 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
H	6.4	6.8	6.6	—	>
C	80.7	80.36	80.61	—	>
N	8.18	—	—	8.5	>

Die feste Base stellte ich auch in der Weise her, dass ich 21 g Anilin in einem Liter Wasser löste und die berechnete Menge Acetaldehyd auf einmal zugab. Die sich milchig weiss trübende Flüssigkeit schied nach einigen Tagen ein weisses Pulver ab, welches identisch ist mit der bei der Darstellung in alkoholischer Lösung erhaltenen festen Base, sowie ein Oel, welches Blausäure anlagerte und die einfache und wirkliche Schiff'sche Base $C_6H_5N:CH.CH_3$ darstellt, wie das daraus entstehende Nitril gezeigt hat.

Das durch Blausäureanlagerung aus dem Oel sich bildende Nitril hat dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie das von Tiemann durch Einwirkung von Anilin auf Aethylidencyanhydrin hergestellte¹⁾. Das gleiche Nitril erhielt ich auch durch Einwirkung von concentrirter Blausäure auf das bei der ersten Darstellungsweise sich anfangs abscheidende Oel. Es liegt also in den erwähnten öligen Producten die einfache Aethylidenbase vor.

Eine neue elegante und sehr allgemein anzuwendende Darstellung des Nitrils besteht indess darin, dass man zu einem Gemisch von Anilin und concentrirter Blausäure in ätherischer Lösung die berechnete Menge Acetaldehyd giebt. Unter lebhafter Reaction und Abscheidung von Wasser bildet sich das Nitril quantitativ. Aus Aether oder Benzol krystallisirt dasselbe in monoklinen Blättchen mit dem Schmelzpunkt bei 92°, wie ihn auch Tiemann angegeben hat.

- I. 0.249 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.153 g Wasser und 0.672 g Kohlensäure.
 II. 0.225 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 41 ccm feuchten Stickstoff bei 25° C. und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_9N_2H_{10}$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
H	6.84	6.82	—	>
C	73.97	73.60	—	>
N	19.17	—	19.18	>

¹⁾ Diese Berichte XV, 2035.

Durch Verseifung des Nitrils mit concentrirter Schwefelsäure erhielt ich wie Tiemann¹⁾ ein Amid vom Schmelzpunkt 140° und daraus eine Säure vom Schmelzpunkt 163°.

I. 0.1666 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.112 g Wasser und 0.3945 g Kohlensäure.

II. 0.184 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.117 g Wasser und 0.443 g Kohlensäure.

	Berechnet für C ₉ H ₁₁ N O ₂	Gefunden	
		I.	II.
H	6.7	7.3	7.1 pCt.
C	65.4	64.6	65.2 >
N	—	—	— >

L. Sender: Condensation von Propylaldehyd mit Anilin.

Lässt man bei guter Kühlung zu Anilin die auf ein Molekül berechnete Menge Propylaldehyd zutropfen, so entsteht unter Wasserausscheidung ein Oel, wovon ein Theil nach einiger Zeit fest wird. Der so erhaltene Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 103—104°. Denselben Körper erhält man in weit besserer Ausbeute, wenn man den Propylaldehyd zu einer Lösung von 1 Theil Anilin in 2 Theilen Alkohol fliessen und das Gemisch 2—3 Tage stehen lässt. Eine anfangs sich ölig ausscheidende Masse wird dann zum grössten Theile fest und krystallinisch. Das zurückbleibende Oel wird dann von dem festen Körper durch Absaugen getrennt und harrt noch genauerer Untersuchung. Die so erhaltene Base ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol; aus letzterem wird sie durch Umkrystallisiren in weissen Nadelchen rein erhalten. Sie ist sehr beständig; mit Salzsäure bildet sie ein in dieser Säure schwer lösliches Salz; beim Erhitzen der salzsauren Lösung am Wasserbad entsteht eine Base, die mit dem α -Aethyl- β -methyl-Chinolin identisch ist. Beim Destilliren zerfällt sie, und im Destillate findet sich zum grössten Theile Anilin.

Die Analyse ergab:

I. 0.2362 g Substanz gaben 22.9 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 19.0° C.

II. 0.2332 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 19.5° C.

III. 0.2784 g Substanz gaben 0.8282 g Wasser und 0.2151 g Kohlensäure.

	Berechnet für C ₉ H ₁₁ N	Gefunden		
		I.	II.	III.
N	10.53	10.56	10.30	—, — pCt.
C	81.20	—	—	81.14 >
H	8.27	—	—	8.58 >

¹⁾ Diese Berichte XV, 2036.

Diese feste Base vom Schmelzpunkt 103° lagert ebenso wenig Blausäure an wie die vorher beschriebene Aethylidenbase.

Die Moleculargewichtsbestimmung wies auch hier auf die doppelte Formel hin. Hofer fand 252, während das Moleculargewicht, auf die einfache Formel berechnet, 133 beträgt. Wie die Aethylidenbase zeigt auch diese Verbindung das Verhalten einer secundären Base, indem sie eine Nitroso- und eine Benzoylverbindung giebt. Letztere ist leicht auf folgende Art rein herzustellen:

5 g Base wurden in 100 g Benzol gelöst, und diese Lösung in einer Schüttelflasche mit 10procentiger Natronlösung zusammengebracht. Dazu wurden im Zwischenraum von 10 zu 10 Minuten 12 g Benzoylchlorid — immer nur 2 — 3 Tropfen auf einmal — zugefügt und beständig gut geschüttelt. Von Zeit zu Zeit hat man zu prüfen, ob die Natronlauge noch wirksam ist, und sie im event. Falle zu erneuern. Ist das Benzoylchlorid vollständig zugesetzt, so trennt man die Natronlauge von der benzolischen Lösung; diese wird, um die Lauge noch vollständig zu entfernen, noch einige Male mit Wasser geschüttelt, dann von demselben getrennt und das Benzol verdunsten gelassen; man erhält so grosse, prächtige, säulenförmige Krystalle, welche immer mit einer gelb- bis grünlichen Färbung behaftet waren, welche von Verunreinigungen des Benzoylchlorids herrührten. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol sind die Krystalle leicht zu reinigen; Schmelzpunkt $144 - 145^{\circ}$. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, schwer löslich in Petroläther und kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Aether und heissem Alkohol.

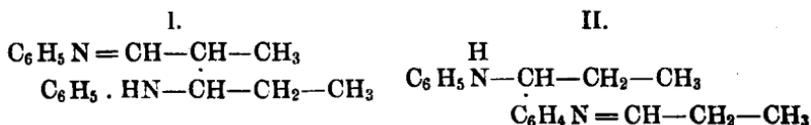
Analyse:

I. 0.2352 g Substanz gaben 16.9 ccm Stickstoff bei 17° C und 709 mm Barometerstand.

II. 0.1263 g Substanz gaben 0.347 g Kohlensäure und 0.0850 g Wasser.

Ber. für $C_{25}H_{26}ON_2$	Gefunden	
	I	II
N	7.57	— pCt.
C	81.08	80.91 >
H	7.03	7.47 >
O	4.32	— >

Die gleichen Gründe wie bei der entsprechenden Aethylidenbase lassen mich hier analoge, also folgende Formeln aufstellen:



Obwohl nun auf die oben beschriebene Weise die einfache Schiff'sche Base das Propylidenanilin nicht erhalten worden war, so

lässt sich deren anfängliche Entstehung beim Vermischen des Anilins mit dem Propylaldehyd nachweisen, wenn man die Darstellung etwas modifizirt, sie ist ein Oel, und geht durch Anlagern von Blausäure in das zugehörige Nitril über.

Man löst das Anilin in überschüssigem Aether und giebt den Aldehyd unter Kühlung zu. Im Laufe der sehr lebhaften Reaction scheidet sich Wasser aus, das man vom Aether trennt. Setzt man nun zu dieser ätherischen Lösung reine Blausäure, so reagirt das Gemisch äusserst lebhaft. Man lässt noch kurze Zeit das Gemisch stehen, den Aether und die überschüssige Blausäure dann verdunsten, wonach ein dickes Oel zurückbleibt. Dasselbe wird nach einigen Tagen rascher beim Abkühlen fest. Es stellt das Nitril der Propylidenbase dar wie unten gezeigt werden soll. Dieses Nitril erhält man bequemer in der Weise, dass man zur Lösung des Anilins in Aether Blausäure und dazu dann tropfenweise den Aldehyd fügt, unter lebhafter Reaction scheidet sich Wasser aus. Den Aether und die Blausäure lässt man verdunsten; das zurückbleibende Oel ist identisch mit dem oben erhaltenen.

Das feste Nitril löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, ist schwer löslich in Petroläther und unlöslich in Wasser. Man krystallisirt es aus einem Gemisch von 9 Theilen Petroläther und 1 Theil Benzol um; beim Abkühlen der Lösung scheidet es sich in zu Drusen vereinigten Nadelchen aus. Erhitzt man das Nitril mit einer Lösung von Silbernitrat, so entweicht Aldehyd und es entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Schmelzpunkt des Nitrils 39° C.

Analyse:

I. 0.2035 g Substanz gaben 32.9 cem Stickstoff bei 14° C. und 705 mm Barometerstand.

II. 0.1470 g Substanz gaben 0.4048 g Kohlensäure und 0.1007 g Wasser.

Ber. für C ₁₀ H ₁₂ N ₂	Gefunden	
	I	II
N 17.50	17.92	— pCt.
C 75.00	—	75.10 »
H 7.50	—	7.61 »

Verseifung des Nitrils. Verwendet man das feste Nitril, so trägt man es vorsichtig in concentrirte Schwefelsäure ein, ohne dass letztere sich erwärmen darf, da sonst Zersetzung eintritt; auf 1 Theil Nitril nimmt man 12—15 Theile Schwefelsäure; auch kann man, falls das Oel nicht fest wird, dasselbe für sich anwenden, man verfährt dann so, dass man zu überschüssiger Schwefelsäure das Oel vorsichtig zugiebt; es entsteht beim Eintragen eine harzartige, schwammige Masse, die sich jedoch bald löst. Die Verseifung ist beendet, wenn eine Probe der schwefelsauren Lösung mit Wasser keine Trübung mehr giebt. Ist dies der Fall, dann verdünnt man die Lösung mit

viel Wasser und sättigt mit Ammoniak; es fällt dann das Säureamid in glänzenden Schuppen aus. Man saugt ab und krystallisirt aus heissem Alkohol um; aus demselben fällt dasselbe in schön irisirenden Schuppen aus; in heissem Wasser ist es etwas löslich, und löst sich auch in Benzol und Aether. Schmelzpunkt 122—123°.

Die Analyse ergab die dem Säureamid der α -Anilido-buttersäure entsprechenden Resultate:

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$		Gefunden		
		I	II	pCt.
N	15.73	16.19	—	>
C	67.42	—	67.44	>
H	7.86	—	8.20	>
O	8.98	—	—	>

I. 0.1599 g Substanz gaben 23.1 ccm Stickstoff bei 16° C und 728 mm Barometerstand.

II. 0.1406 g Substanz gaben 0.3477 g Kohlensäure und 0.1038 g Wasser.

Dampft man das Säureamid mit der 15fachen Menge concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so löst es sich bald auf; die Lösung wird beim Eindampfen rosaroth gefärbt, und es bleibt eine Krystallmasse zurück, die in Wasser aufgenommen wird. Durch essig-saures Natron oder vorsichtigen Zusatz von Ammoniak wird die α -Anilido-buttersäure gefällt, abgesaugt und aus sehr verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt. Sie wurde auf anderem Wege schon von Duvillier¹⁾ und Nastvogel²⁾ dargestellt und zeigt alle von diesen Forschern angegebenen Eigenschaften. Schmelzpunkt 140 — 141° C.

Analyse:

I. 0.1324 g Substanz gaben 9.4 ccm Stickstoff bei 17° C. und 723 mm Barometerstand.

II. 0.1728 g Substanz gaben 0.4230 g Kohlensäure und 0.1178 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$		Gefunden		
		I	II	pCt.
N	7.82	7.87	—	>
C	67.04	—	66.76	>
H	7.26	—	7.57	>

Darstellung des Hydrazons, $C_6H_5NH-N=CH-CH_2-CH_3$
und Anlagerung von Blausäure.

1. 20 g Phenylhydrazin werden in der doppelten Menge Aether gelöst, und zu der ätherischen Lösung Blausäure gesetzt; hierzu lässt man unter Kühlung den Aldehyd tropfen; bei lebhafter Reaction scheidet sich Wasser ab; das Gemenge liess ich noch einige Stunden stehen und dann unter einem Abzuge die überschüssige Blausäure ver-

¹⁾ Ann. de Ch. et Ph. Ser. 5, 20 pag. 203.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1793.

dampfen. Dabei krystallisirt das Oel bald, viel leichter als bei dem entsprechenden Nitril der Propylidenanilinbase.

2. 20 g Phenylhydrazin wurden in Aether gelöst, und hierzu unter Kühlung der Aldehyd tropfenweise zugegeben. Unter lebhafter Reaction tritt Wasser aus, welches dann von der ätherischen Lösung getrennt wurde. Zu dieser Lösung des Hydrazons wurde Blausäure gefügt, wobei schwache Erwärmung eintritt. Ich liess einige Stunden das Gemenge stehen und dann wie vorher den Aether und die Blausäure verdampfen. Alsbald scheidet sich ein Krystallbrei ab, den man zum Zweck vollständiger Krystallisation noch 1—2 Tage stehen lässt. Das Nitril wird so in schönen Krystallen erhalten, welche behufs Reinigung in Aether gelöst werden; die Lösung wird bis zu eintretender Trübung mit Petroläther versetzt, worauf der Körper nach einiger Zeit in schönen, grossen Krystallen sich abscheidet. In Wasser ist das Nitril unlöslich, wird hingegen von Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform leicht aufgenommen. Schmelzpunkt 37° C.

Analyse:

I. 0.1657 g Substanz gaben 36.2 ccm Stickstoff bei 16° C. und 720 mm Barometerstand.

II. 0.2930 g Substanz gaben 0.7340 g Kohlensäure und 0.2037 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{13}N_3$		Gefunden	
		I	II
N	24.00	24.20	— pCt.
C	68.57	—	68.32 >
H	7.43	—	7.73 >

Verseifung des Nitrils. Dasselbe wird mit der 12fachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure übergossen und 2 Tage stehen gelassen. Hierauf wird mit Natronlauge neutralisirt, wobei das Säureamid der α -Phenylhydrazido-buttersäure sich als Oel abscheidet, das jedoch nur kurzer Zeit bedarf, um fest zu werden. In Aether wird es dann aufgenommen, und bis zu eintretender Trübung die Lösung mit Petroläther versetzt; in feinen Nadelchen setzt sich das Amid ab. Schmelzpunkt 79° ; in Alkohol, Aether und Benzol ist es löslich, in letzterem schwieriger. Eine ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert.

Analyse:

I. 0.0987 g Substanz gaben 19.5 ccm Stickstoff bei 16° C. und 720 mm Barometerstand.

II. 0.3210 g Substanz gaben 0.7327 g Kohlensäure und 0.2290 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{15}ON_3$		Gefunden	
		I	II
N	21.76	21.89	— pCt.
C	62.17	—	62.25 >
H	7.77	—	7.89 >

Um nun zur zugehörigen Säure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ zu gelangen, wird das Amid mit einer 5procentigen Natronlösung am Rückflusskühler erhitzt. Die Verseifung ist in kaum einer Stunde beendet; es wird lebhaft Ammoniak entwickelt und nebenbei auch etwas Anilin abgespalten. Durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Salzsäure fällt die Säure in Flocken aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden; beim Erhitzen zeigt sie dieselben Eigenschaften, welche Japp und Klingemann¹⁾, die sie auf anderem Wege darstellten, angeben. Fehling'sche Lösung, ebenso ammoniakalische Silberlösung werden schon in der Kälte reducirt.

Analyse:

I. 0.1059 g Substanz gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 19° C. und 720 mm Barometerstand.

II. 0.1230 g Substanz gaben 0.2799 g Kohlensäure und 0.0830 g Wasser.

	Ber, für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$	Gefunden	
		I	II
N	14.43	14.77	— pCt.
C	61.86	—	62.06 >
H	7.22	—	7.49 >

Rampini: Einwirkung von Normalbutylaldehyd auf Anilin.

Zur Darstellung des Butylidenanilins wurden 1 Molekül Anilin und 1 Molekül normaler Butylaldehyd zusammengebracht; es trat Wasserabspaltung unter starker Erwärmung ein, so dass mit Eis gekühlt wurde. Das Reactionsproduct stellte ein dickflüssiges gelbes Oel dar, das bei 10° noch nicht erstarrte und auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator nicht fest wurde. Beim Versuch die Base zu acetyliren wurde Acetanilid erhalten.

Blausäureanlagerung.

Die Blausäure wurde zu frisch bereiteter Anhydroverbindung gebracht, die in ätherischer Lösung dargestellt worden war; Erwärmung liess den Eintritt der Reaction erkennen. Nach dem Verdunsten des Aethers und der überschüssigen Blausäure blieb ein gelbes Oel zurück, das auch nach langem Stehen nicht erstarrte, sich aber zum Amid der α -Anilido-*n*-valeriansäure vom Schmelzpunkt 99° verseifen liess. Dieses Amid verschaffte ich mir aber in grösserer Menge aus Nitril, das ich auf dem schon oft erwähnten Umwege in guter Ausbeute und in fester Form in folgender Weise erhalten hatte: Zu Anilin in ätherischer Lösung wurde Blausäure gegeben und dann liess ich unter Kühlung mit Schneewasser laugsam die berechnete Menge normalen Butylaldehyds

¹⁾ Ann. 247, pag. 217.

zufließen. Nach dem Verdunsten des Aethers und der überschüssigen Blausäure blieb ein schwach gelbgefärbtes Oel zurück, das nach längerem Stehen zum grossen Theil fest wurde. Dieses feste Nitril krystallisirt aus Petroläther in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 51° .

0.1050 g Substanz gaben 16.2 ccm Stickstoff bei 18° und 726 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2$
N	16.95	16.09 pCt.

Amid der α -Anilido- n -valeriansäure.

Sowohl das krystallinische als auch das ölige Nitril wurde in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, wobei sich die beiden Nitrile in der Säure lösten. Nach 12 Stunden wurde die Schwefelsäure verdünnt und in der Kälte (Schneekühlung) mit Ammoniak übersättigt. In beiden Fällen schied sich das Amid krystallinisch aus.

Product vom öligen Nitril Schmp. 87°

» » kryst. » Schmp. 92° .

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether-Petroleumäther wurde der Schmelzpunkt beider Producte auf 99° gebracht.

0.2166 Substanz gaben 30.4 Stickstoff bei 19° und 711 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O$
N	15.02	14.58 pCt.

α -Anilido- n -valeriansäure. Das Amid wurde mit verdünnter Salzsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt und hierauf die Salzsäure am Wasserbad vollständig vertrieben. Aus der zurückgebliebenen Krystallmasse wurde der Salmiak mit Wasser ausgelaugt. Die in Wasser unlösliche Säure wurde aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure schmilzt zwischen 147 und 148° .

0.1086 Substanz gaben 0.2732 Kohlensäure und 0.0788 Wasser.

0.0958 Substanz gaben 7.0 ccm Stickstoff bei 25° und 712 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$
C	68.60	68.39 pCt.
H	8.01	7.77 »
N	7.58	7.25 »

L. Lettenmayer: Ueber Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Anilin.

Moleculare Mengen von Anilin und Isobutylaldehyd (letzterer in geringem Ueberschuss) ergaben unter Wasserabscheidung ein öliges Condensationsproduct, aus dem sich nach längerem Stehen Krystalle absetzten. Das frisch dargestellte Oel lagert direct Blausäure an und bildet das der einfachen Base entsprechende Nitril.

Die feste Base dagegen ist secundärer Natur und enthält wahrscheinlich ein doppeltes Molekül. Sie krystallisirt aus Ligroin und

Benzol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 140° ; ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser und bildet mit verdünnter Salzsäure ein schwer lösliches Salz. Die Base giebt mit Essigsäureanhydrid behandelt eine Acetylverbindung, welche mit salpetriger Säure die Nitrosoreaction zeigt. Obwohl es kaum einem Zweifel unterliegt, dass die feste Base den von Eckstein und Sender dargestellten Aethyliden- respective Propylidenverbindungen entspricht, so gelang es mir doch bisher nicht genügend hierfür stimmende analytische Zahlenwerthe zu erhalten, und liegt der Grund offenbar in der Schwerverbrennlichkeit der Substanz.

Die Reductionsversuche der öligen Base mit Natrium in alkoholischer Lösung ergaben Anilin und Aldehyd, liessen jedoch das gewünschte Isobutylanilin nicht mit Sicherheit erkennen.

Nitril. Das Nitril entsteht in bester Ausbeute nach folgender, auch in den vorhergehenden Arbeiten mit bestem Erfolg angewendeten Methode.

Anilin wird mit dem doppelten Volumen Aether versetzt und hierzu die dreifache Menge der berechneten Blausäure gegeben und zu der in Eiskühlung befindlichen Mischung die moleculare Menge Aldehyd tropfenweise gebracht. Es trat starke Erwärmung ein, Wasser schied sich ab und nach eintägigem Stehen erstarrte die Masse zu weissen Nadeln, welche aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt 54° zeigten. Das Nitril ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, in der Wärme auch in Ligroin. Beim Erwärmen mit Wasser wird Blausäure abgespalten.

Das Nitril wurde auch erhalten durch Anlagerung von Blausäure an das Oel der Base, wie es auf dem ursprünglichen Wege dargestellt worden war. Auch hier wollte das Oel nicht fest werden, aber nach Destillation mit Wasserdampf erstarrte es schon in der Vorlage nach kurzer Zeit. Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 54° .

Das Nitril lässt sich trotz aller Vorsicht schwer verbrennen.

Analyse:

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2$	Gefunden
C_{11}	75.86	76.17 pCt.
H_{14}	8.04	8.6 »
N_2	16.1	16.8 »

Säureamid. Das Nitril wurde mit sehr viel concentrirter Schwefelsäure versetzt und stehen gelassen, die Lösung hierauf in viel Wasser gegossen und die Schwefelsäure durch Ammoniak abgestumpft. Zunächst entstand Trübung und in der Kälte schied sich das Amid in weissen Blättchen aus. Aus Benzol umkrystallisirt erhält man gleichfalls Blättchen vom Schmelzpunkt $102-103^{\circ}$.

Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, schwer löslich in Ligroïn, zum Theil löslich in warmem Wasser.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O$		Gefunden
C_{11}	68.75	68.84 pCt.
H_{16}	8.33	8.65 »
N_2	14.58	14.65 »
O	8.33	—

Säure. Die Säure wurde anfangs durch Verseifung des Amids mit concentrirter Salzsäure darzustellen versucht, gelang aber, wie auch mit verdünnter Salzsäure unter Druck im geschlossenen Rohr bei 110—120°, nur mit geringer Ausbeute. Ein weiterer Versuch mit alkoholischem Kali misslang gleichfalls, da sich dieses Verseifungsmittel als zu schwach erwies. Besseren Erfolg erzielte ich durch Schmelzen des Säureamids mit wässrigem Aetznatron.

Die Säure krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 135°, bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich, und beim Stehen an der Luft wird sie gebräunt. Sie ist leicht löslich in Methyl-Aethylalkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Essigsäure, löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem, leicht im warmem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Diese α -Anilidoisovaleriansäure ist von M. E. Duvillier¹⁾ durch Einwirkung der Bromisovaleriansäure auf Anilin erhalten und ihr Verhalten gegen Silber-, Quecksilbernitrat und ihr Chlorhydrat charakterisirt worden, Angaben die ich bestätigen kann.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$		Gefunden
C_{11}	68.39	68.05 pCt.
H_{15}	7.77	8.09 »
N	7.26	7.92 »
O_2	16.58	—

Eibner: Ueber Anhydrovaleraldehydanilin.

Zur Darstellung dieses Körpers diene die Vorschrift von E. v. Lippmann und Strecker²⁾.

Die Reinigung wurde etwas abweichend in der Weise durchgeführt, dass der feste Krystallkörper zerrieben und mit absolutem Alkohol zu einem Brei angerührt auf dem Trichter abgesaugt wurde. Durch Decken mit jenem erhält man in kurzer Zeit ein rein weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 97°.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., Ser. 5 21, S. 445.

²⁾ Diese Berichte XII, 72.

Die Ausbeute beträgt 46—48 pCt. Demnach bleibt ein grosser Theil des Reactionsproductes in Lösung. Durch Anwendung von Kühlung oder Verdünnen des Anilins mit Aether erhält man keine besseren Resultate.

Die Base ist in Aether, Benzol und Chloroform in der Kälte sehr leicht, in Toluol und Aceton leicht, in Petroläther in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, in kaltem absolutem Alkohol fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich.

Bei längerem Stehen an der Luft zersetzt sich die nicht absolut reine Base unter Gelbfärbung und Auftreten von Isonitrilgeruch.

Sie siedet bei 227° und lässt sich ohne merkliche Zersetzung destilliren.

Nach längerem Stehen in Kältemischung erstarrt sie wieder zu grossen tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 97°.

Die Base verträgt anhaltendes Kochen mit Wasser, ohne sich zu zersetzen.

Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, wahrscheinlich unter Dissociation.

Der feste Aggregatzustand dieses Körpers liess vermuthen, dass hier keine einfache Anhydrobase vorlag, sondern ein Polymeres derselben und die Bestimmung des Moleculargewichtes nach Raoult ergab in der That die doppelte Formel.

Die Verbindung konnte nun analog dem Anhydroformaldehydanilin zusammengesetzt sein, oder dem Aethyliden- und Propylidenanilin gleichen. Letzteres war nicht der Fall, denn die Base erwies sich als eine tertiäre.

Sie bildet weder ein Acetyl- noch Benzoylderivat, sondern wird durch Behandlung mit den betreffenden Agentien in beiden Fällen gespalten und resultiren in fast quantitativer Ausbeute Acetanilid und Benzanilid.

Ebenso wenig konnte ein Nitrosoprodukt erhalten werden.

Die Base hat demnach die Constitution:



Ueber die Einwirkung von concentrirter Salzsäure wurde bereits a. a. O. ¹⁾ berichtet. Es entstand das α -Isobutyl- β -Isopropylchinolin von Spady ²⁾.

Die Chinaldisirung der Base gelang auch mit Chlorzink.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1725 ff.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3376 und Inaug.-Dissertation.

Reduction zu Isoamylanilin.

Es war zu erwarten, dass die Base sich bei Anwendung geeigneter Reduktionsmittel in das Hofmann'sche Isoamylanilin¹⁾ würde verwandeln lassen.

Zinkstaub und Salzsäure lieferten der Hauptsache nach Chinaldinbase; Zinkstaub und Essigsäure gaben Acetanilid neben einer geringen Menge obiger Base.

Es konnte daher nicht zweifelhaft sein, dass saure Reduktionsmittel nicht zum Ziele führen würden.

Glatt gelang die Ueberführung durch Anwendung von Natrium in amyalkoholischer Lösung.

20 g Base wurden in der Wärme in 200 g Amylalkohol gelöst und zur kochenden Lösung 20 g Natrium in Scheiben gegeben. Die Anfangs gelbe Lösung wurde farblos.

Beim Destilliren ging nach Entfernung des Alkohols die grösste Menge zwischen 240—260° über, die letzten Antheile bis 320°.

Die erste Fraction löste sich in Salzsäure klar auf.

Zur Reinigung wurde das Nitrosoproduct dargestellt und dieses mit Wasserdampf dargestellt.

Die durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure daraus regenerirte Base hatte den von Spady angegebenen Siedepunkt 242—244°.

0.1305 g Substanz lieferten 10.4 ccm Stickstoff bei 17° und 720 mm.

Ber. für C ₁₁ H ₁₇ N	Gefunden
N 8.72	8.75 pCt.

Aus einem Theil der Base wurde die Acetylverbindung dargestellt und der bei 278° übergehende Antheil zur Analyse gebracht.

0.1560 g Substanz lieferten 9.7 ccm Stickstoff bei 15° und 722 mm.

Ber. für C ₁₃ H ₁₉ NO	Gefunden
N 6.82	6.89 pCt.

Reductionsversuche mit Natrium und Aethylalkohol.

Es entstand hierbei nicht das erwartete Amylanilin, oder etwa Diamylanilin, sondern eine complexe Verbindung, die nachfolgend beschrieben werden soll.

Die Darstellung geschah in der Weise, dass man zu 24 g in 200 g absol. Alkohol suspendirter Base 25 g Natrium in dünnen Scheiben gab.

Das Reductionsproduct wurde mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Basengemisch der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 74, 153.

Im Rückstand blieb ein dickes, basisches Oel, das mit Salzsäure ein krystallisirtes Salz bildete, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man dasselbe als schneeweisse Krystallmasse.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{22}H_{32}N_2 \cdot 2(HCl)$	I	II	III
C		73.44	73.83	— pCt.
H		9.07	9.15	— »
N		7.99	7.94	— »
Cl		9.94	10.04	9.96 »

Die aus dem Salz frei gemachte Base ist ein fast farbloses Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Sie lässt sich ohne Zersetzung destilliren und geht zwischen 300 und 315° über.

Folgende Versuche erweisen ihren secundären Charakter.

1. Acetylderivat.

Dasselbe scheidet sich aus der Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Wasser alsbald als krystallinische hellbraune Masse ab. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther erhält man farblose, grosse, kurze Prismen vom Schmelzpunkt: 132°.

0.1929 g Substanz lieferten 0.5441 g Kohlensäure und 0.1630 g Wasser.

0.2080 g Substanz lieferten 13.78 ccm Stickstoff bei 28.8° und 717 mm.

0.2794 g Substanz lieferten 17.5 ccm Stickstoff bei 13.5° und 724 mm.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{26}H_{36}N_2O_2$		I	II
C	76.47		76.92	— pCt.
H	8.82		9.33	— »
N	6.86		7.11	7.044 »

2. Benzoylderivat.

Nach der Methode von Schotten-Baumann konnte ein aus der benzolischen Lösung in harten Krusten krystallisirender Körper erhalten werden, welcher aus Petroläther umkrystallisirt, wasserhelle Tafeln vom Schmelzpunkt 132—134° darstellte.

0.2440 g Substanz gaben 0.7276 g Kohlensäure und 0.19675 g Wasser.

0.2500 g Substanz gaben 15.4 ccm Stickstoff bei 14° und 720 mm.

	Ber. für $C_{29}H_{36}N_2O$	Gefunden
C	81.308	81.31 pCt.
H	8.81	8.95 »
N	6.54	6.87 »

Diese Verbindung giebt mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung, die anfangs ölig, nach einiger Zeit, schnell aber auf Zusatz von

Petroläther, in tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 118° erhalten wird.

Der Körper giebt die Liebermann'sche Reaction.

3. Nitrosoproduct.

Eine Lösung des salzsauren Salzes der Base giebt mit Natriumnitrit ein grünelbes Oel, dem durch Ausschütteln mit Petroläther ein hellgelber, in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. $83-84^{\circ}$ entzogen werden kann.

Derselbe giebt die Liebermann'sche Reaction.

0.0773 g Substanz gaben 10,0 ccm Stickstoff bei 17° und 724 mm Bar.

Ber. für $C_{22}H_{30}N_4O_2$
N 14.62

Gefunden
14.359 pCt.

Während bei der Reduction der Base in amyalkoholischer Lösung eine Spaltung des Doppelmoleküles unter Bildung von Isoamylanilin stattfindet, verläuft die Reduction in äthylalkoholischer Lösung in der Weise, dass dasselbe erhalten bleibt, indem die Doppelbindung der Stickstoff-Kohlenstoff-Gruppen unter Aufnahme von je zwei Atomen Wasserstoff gelöst wird, so dass eine doppelsecundäre Base resultirt, der wahrscheinlich folgende Structurformel zukommt:



Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Brom, Jod und Jodäthyl.

Die beiden ersten Agentien lieferten keine Additionsproducte, es zerfiel vielmehr das Molekül und bildete mit ersterem schon in der Kälte Thioaldehyd und Anilin, mit letzterem beim Erhitzen im Rohr auf 110° nur Sulfocarbanilid.

Brom und Jod wirken in Chloroformlösung sehr energisch ein. Die Producte sind jedoch infolge starker Halogenwasserstoffentwicklung bald schmierig und es gelang nicht, reine Körper zu erhalten.

Ebenso wenig konnte man durch Einwirkung von Jodäthyl ein einheitliches Product erhalten.

Einwirkung von Blausäure.

1. Behandeln der Base mit absoluter Blausäure.

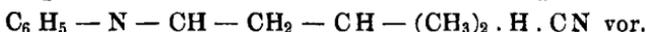
Trägt man in überschüssige absolute Blausäure die Base portionenweise ein, so löst sich dieselbe ziemlich rasch auf.

Die farblose Lösung setzt beim Verdunsten eine reichliche Menge langer, verfilzter Nadeln ab, welche durch kalten Alkohol leicht zu reinigen sind. Aus Benzol erhält man lange, dünne Prismen vom Schmp. 67° .

0.23195 g Substanz lieferten 0.6533 g Kohlensäure und 0.1868 g Wasser.
 0.12439 g Substanz lieferten 15.8 ccm Stickstoff bei 20° und 713 mm.
 0.10961 g Substanz lieferten 11.7 ccm Stickstoff bei 18.8° und 722 mm.

Ber. für C ₁₂ H ₁₆ N ₂		Gefunden
C	76.59	76.78 pCr.
H	8.51	8.94 »
N	14.89	14.95 »

Es lag also das Nitril von der Zusammensetzung



Dieses Nitril ist sowohl für sich als auch mit Wasserdämpfen unzerstört flüchtig.

Bei 210° beginnt es zu sieden und geht bis 230° über. In der Vorlage erstarrt das Oel nach einigen Minuten von selbst.

Der Schmelzpunkt des gereinigten Productes ist 67°.

Verseifung des Nitrils.

Die Ueberführung in das Amid gelingt leicht nach der Methode von Tiemann¹⁾, indem das gepulverte Nitril in conc. Schwefelsäure gelöst einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird. Sobald sich eine Probe in Wasser gegossen klar auflöst, bringt man das Ganze in viel Wasser und neutralisirt mit Ammon.

Es fällt dann ein rein weisser Niederschlag, der theilweise zu einem Oele zusammenschmilzt, welches an der Oberfläche des Wassers in grossen Schollen erstarrt.

Dieser Körper ist in Alkohol und Chloroform in der Kälte leicht, in Aether und Benzol beim Erhitzen leicht, in Petroläther schwer löslich.

Der Schmelzpunkt des aus Benzol umkrystallisirten Productes ist 106—107°.

0.32045 g Substanz lieferten 0.8206 g Kohlensäure und 0.2639 g Wasser.
 0.0745 g Substanz lieferten 9,8 ccm Stickstoff bei 15° und 707 mm.

Ber. für C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O		Gefunden
C	69.90	69.83 pCt.
H	8.73	9.14 »
N	13.59	13.48 »

Es war also das Säureamid



entstanden.

Darstellung der Säure.

Die Ueberführung des Amids in Säure gelingt leicht durch Kochen mit conc. Salzsäure. Man erhält eine klare, farblose Lösung, die sich mit Wasser ohne Ausscheidung verdünnen lässt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2030.

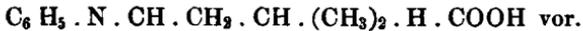
Zur Abscheidung der Säure wurde die verdünnte salzsaure Lösung mit essigsaurem Natron versetzt. Es fiel ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Derselbe löst sich in der Kälte sehr leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, leicht in heissem Benzol und krystallisirt daraus in sehr kleinen quadratischen Tafeln, oder wenn rasch ausgefallen in wetzsteinartigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 168—170°.

Oefteres Umkrystallisiren scheint die Säure zu zersetzen.

0.1850 g Substanz gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 14.5° und 718 mm.

Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$	Gefunden
N 6.76	7.08 pCt.

Es liegt demnach die Säure



Indirecte Darstellung des Nitrils.

Ausserordentlich leicht und in fast quantitativer Ausbeute wurde das Nitril in der Weise erhalten, dass man 1 Mol. Anilin mit dem doppelten Volumen Aether verdünnte, überschüssige Blausäure zusetzte und unter Kühlung ein Mol. Aldehyd zutropfen liess.

Schmelzpunkt des gereinigten Körpers 67°.

Einwirkung von wässriger Blausäure auf
das Valerylidenanilin.

Der Versuch, das Nitril auch mit wässriger Blausäure zu erhalten, führte nicht zum eben beschriebenen, sondern zu einem neuen interessanten Körper.

Reine, aus Aether umkrystallisirte Base wurde in 40 pCt. Blausäure eingetragen. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde sie bei öfterem Umschütteln teigig und schmolz zuletzt zu einem, dickem Stärkekleister nicht unähnlichem Brei zusammen, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte.

Die feste Masse mit wenig Alkohol angerieben und abgesaugt lieferte rein weisse, stark lichtbrechende Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 136° zeigten.

Der Körper ist im Gegensatz zum vorerwähnten Nitril mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

I. 0.2243 g Substanz lieferten 0.6515 g Kohlensäure und 0.1950 g Wasser.

II. 0.2440 g Substanz lieferten 26.0 ccm Stickstoff bei 11° und 722 mm.

III. 0.1340 g Substanz lieferten 14.5 ccm Stickstoff bei 15° und 720 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{31}N_3$	I	II	III	
C	79.03	79.21	—	—	pCt.
H	9.60	9.63	—	—	›
N	12.03	—	12.13	12.04	›

Die Mutterlauge von den erwähnten Krystallen schied auf Zusatz von Petroläther nach einander noch drei Krystallisationen von den abnehmenden Schmelzpunkten 128—130°, 120° bzw. 107° ab.

Als diese drei Producte, vereinigt mit Wasserdampf, destillirt wurden, ging eine beträchtliche Menge von Nitril vom Schmelzpunkt 67° über.

Es war also nebenbei eine geringe Quantität des einfachen Nitrils entstanden. Der fragliche Körper unterscheidet sich von diesem noch dadurch, dass er in der Kälte in Salzsäure löslich ist.

Es wurde versucht, ihn durch Erhitzen mit absoluter Blausäure im Rohr in das Nitril zu verwandeln. Er krystallisirte jedoch unverändert aus.

Bei der Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure wurde eine geringe Menge eines in gut ausgebildeten, farblosen Prismen vom Schmelzpunkte 106—107° krystallisirenden Körpers erhalten, welcher das Säureamid darstellte.

Leicht löste sich die Frage nach der Constitution des Körpers durch Destillation desselben. Er geht zwischen 200 und 230° über und entwickelt dabei starken Aldehydgeruch.

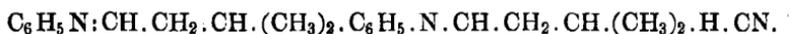
Das hellgelbe Oel erstarrt sehr bald zu einer festen Krystallmasse, welcher massenhaft Anilin anhaftet.

Die gereinigten Krystalle besaßen den Schmelzpunkt 67°, waren also das normale Nitril.

0.1015 g Substanz lieferten 14.0 ccm Stickstoff bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2$	Gefunden
N 14.89	15.05 pCt.

Erwägt man noch, dass der fragliche Körper, in Chloroform gelöst, sehr energisch Brom aufnimmt, so ergibt sich seine Constitution als die eines Mononitrils des bimolecularen Valerylidenanilins von der empirischen Formel:



Bei der Destillation zerfällt dasselbe in das einfache Nitril und in Schiff'sche Base, welche letztere gespalten wird.

Die verdünnte Blausäure war demnach nicht im Stande, das Doppelmolekül des Valerylidenanilins zu spalten.

Bei der Reduction in äthylalkoholischer Lösung war die Temperatur des siedenden Alkoholes nicht hoch genug, um das Molekül zu zerlegen.

War durch diese Versuche schon mit Sicherheit die Annahme bestätigt, dass das feste Valerylidenanilin ein Complex von 2 Molekülen der Anhydrobase ist, so wurde dies durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult über allen Zweifel gestellt.

Die einfache Base lässt sich am besten dadurch erhalten, dass man das Anilin mit dem doppelten Volumen Aether versetzt und unter guter Kühlung Aldehyd zugeibt.

Das Product bleibt mehrere Tage flüssig und liefert mit wässriger Blausäure in sehr guter Ausbente das einfache Nitril.

Die Eingangs erwähnte unbefriedigende Ausbente an festem Valerylidenanilin rührt daher, dass ein grosser Theil der einfachen Base sich nicht polymerisirt hatte. Jenes Oel giebt in der That mit wässriger Blausäure das Nitril vom Schmelzpunkt 67° .

Julius Friedländer: Ueber die Einwirkung von Isovaleraldehyd auf *p*-Toluidin.

Isovalerylidentoluidin. *p*-Toluidin wurde im doppelten Volumen Aether gelöst und hierzu die äquivalente Menge Isovaleraldehyd unter starkem Schütteln allmählich zugesetzt. Die Reaction äusserte sich durch Wärmeentwicklung und Wasserbildung. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde von der öligen Flüssigkeit getrennt, welch' letztere alsbald zu einer festen, hellgelben, krystallinischen Masse erstarrte, die von einem dunkelbraunen Oel durchtränkt war. Die von der öligen Mutterlauge getrennten Krystalle erschienen bei zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol als wasserhelle, glasglänzende Individuen vom Schmelzpunkt 99° . Die Analyse ergab:

Ber. für $C_7H_7N:C_5H_{10}$	Gefunden
C 82.28	82.16 pCt.
H 9.71	9.95 »
N 8.00	7.89 »

Blausäureanlagerung. Die directe Anlagerung findet nur statt bei Anwendung eines grossen Ueberschusses frisch hergestellter concentrirter Blausäure und die nach dem Verdunsten der Blausäure restirenden Krystalle müssen rasch gereinigt werden. Auf dem in den vorhergehenden Arbeiten erwähnten indirecten Wege geht die Nitrilbildung sicher und glatt vor sich. Das ausgeschiedene Nitril wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether vom Schmelzpunkt 62 bis 63° gefunden.

Ber. für $C_7H_7NH.C_5H_{10}CN$	Gefunden
C 77.23	76.70 pCt.
H 8.91	9.04 »
N 13.86	13.00 »

Säureamid. Eine bestimmte Menge Nitril wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und so lange stehen gelassen, bis eine Probe der schwefelsauren Lösung, in Wasser gegossen, keine Trübung mehr zeigte. Dann wurde die ganze sehr verdünnte Lösung mit Am-

moniak neutralisirt, worauf sich ein voluminöser, fein krystallinischer Körper ausschied. Aus Aether umkrystallisirt, zeigte er den Schmelzpunkt 131°.

Ber. für $C_7H_7NH.C_5H_{10}CH_2NO$	Gefunden
C 70.91	70.44 pCt.
H 9.09	9.31 »
N 12.73	12.88 »

Säure. Das Amin wurde mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei es sich vollständig löste. Nach dem Erkalten schied sich eine krystallinische Masse aus, die, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 192° zeigte. Bei weiterem Umkrystallisiren schien Zersetzung einzutreten.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$	Gefunden
C 70.59	70.12 pCt.
H 8.60	8.76 »

v. Krempelhuber: Condensation von Oenanthol mit Anilin.

Oenanthol und Anilin wurden in molecularen Mengen bei gewöhnlicher Temperatur zusammengemischt, wobei unter starker Erwärmung eine Emulsion entstand, die sich bald in ein klares, gelbes Oel und einige Tropfen Wasser schied. Es wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, vom Wasser getrennt, mit kohlen-saurem Kali getrocknet und der Aether abdestillirt. Man erhielt so die Base als gelbes, eigenthümlich riechendes Oel, das im wasserfreien Zustand schon nach einigen Stunden Neigung zu Zersetzung (Polymerisation) zeigte. Dasselbe war auch durch Kälte und langes Stehenlassen nicht zum Erstarren zu bringen.

Blausäureanlagerungsversuche.

Ein Theil der Base wurde mit dem gleichen Volum concentrirter Blausäure versetzt und heftig geschüttelt. Eine Erwärmung war dabei nicht wahrnehmbar. Nach 24stündigem Stehen hatte sich die Flüssigkeit in zwei gelb bis braun gefärbte Schichten geschieden. Diese wurden von einander getrennt, und die überschüssige Blausäure verdampfen gelassen. In keiner der beiden Schichten, die übrigens sehr viele harzige Zersetzungsproducte zu enthalten schienen, war die Bildung von Nitril nachzuweisen, weder durch sehr langes Stehenlassen, noch durch Einwirkung von Kälte, noch durch Impfen mit krystallisirtem Nitril, noch indirect durch Verseifung.

Anlagerung von Blausäure an die in statu nascendi befindliche Schiff'sche Base. Anilin wurde mit dem gleichen Volum Aether verdünnt, ebensoviel concentrirte Blausäure dazu gegeben und unter Abkühlung die berechnete Menge Oenanthol zutröpfeln gelassen. Nach

dem Abrauchen der Blausäure und des Aethers erstarrte das Nitril zu einem Krystallkuchen. Derselbe wurde auf einem Thonteller getrocknet und dann aus starkem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Schmelzpunkt des Nitrils: 39.8°.

Analysen:

	Berechnet	Gefunden
C	77.78	77.40 pCt.
H	9.26	9.74 »
N	12.96	12.78 »

Säureamid.

Ein Theil des Nitrils wurde in concentrirte Schwefelsäure unter Abkühlung allmählich eingetragen. Dann wurde einige Tage stehen gelassen, bis beim Zusatz von Wasser zu einer Probe keine bleibende Ausscheidung mehr erfolgte. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak das Amid ausgefällt, abgesaugt und aus wenig starkem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so ein Pulver von weissen Krystallnadeln. Schmelzpunkt des Amids: 105.3°.

Analysen:

	Berechnet	Gefunden
C	71.79	71.33 pCt.
H	9.40	9.47 »
N	11.79	12.21 »

Säure.

Ein Theil des Amids wurde einige Stunden mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler bis zur völligen Lösung erhitzt. Dann wurde heiss filtrirt, auskrystallisiren gelassen, abgesaugt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so die Säure als krystallinisches, in feuchtem Zustand sehr leicht zersetzliches, weisses Pulver. Schmelzpunkt 147.3°.

Analysen:

	Berechnet	Gefunden
C	71.49	71.11 pCt.
H	8.94	9.19 »
N	5.96	6.41 »

Anlagerung von Blausäure an Oenantholhydrizon.

Das Oenantholhydrizon ist bereits bekannt; ich stellte es mir nach den Angaben von H. Reisenegger¹⁾ dar.

Ein Theil des Hydrazons wurde mit Aether verdünnt, mit einem Ueberschuss von concentrirter Blausäure versetzt, geschüttelt und einige Zeit im verschlossenen Gefäss stehen gelassen. Dann wurde der

¹⁾ Diese Berichte XVI, 663.

Aether und die überschüssige Blausäure abrauchen gelassen. Nach acht Tagen krystallisirte das Nitril aus, jedoch in verhältnissmässig geringer Menge, identificirt mit Hülfe des Schmelzpunktes.

Anlagerung in statu nascendi: Phenylhydrazin wurde mit dem gleichen Volum Aether verdünnt, concentrirte Blausäure im Ueberschuss zugegeben und unter Abkühlung die berechnete Menge Oenanthol zutropfeln gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit 24 Stunden im verschlossenen Gefäss stehen gelassen (was sich als wesentlich zur Erzielung einer guten Ausbeute erwies) und dann die Blausäure und der Aether abgeraucht. Am vierten Tag krystallisirte das Nitril aus. Der entstandene Krystallkuchen wurde abgesaugt und dann aus einer Mischung von verdünntem Alkohol und Aether wiederholt umkrystallisirt.

Schmelzpunkt des Nitrils: 50.8° . Dasselbe krystallisirt in grossen, farblosen Blättchen.

Analysen:

	Berechnet	Gefunden
C	72.72	72.73 pCt.
H	9.09	9.59 »
N	18.18	18.36 »

Eine weitere Fortsetzung der eben beschriebenen Arbeiten bleibt vorbehalten.

E. Jungmann: Anlagerung von Blausäure an Zimmtanilid.

Das Zimmtanilid¹⁾ gewann ich, indem ich zu 20 g Anilin 20 g Alkohol und 28 g Zimmtaldehyd setzte. Die Flüssigkeit erstarrt hierbei fast momentan zu einer gelben Masse, welche, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, das schwach gelb gefärbte Anilid lieferte; die Ausbeute beträgt 90—95%.

Behufs Anlagerung von Blausäure setzte ich zu 35 g 90 pCt. Blausäure allmählich 30 g Anilid unter Eiskühlung; es trat hierbei Lösung des Anilids ein; fast ebenso rasch schied sich aber das gebildete Nitril als weisser Körper ab. Nach dem Verdampfen der Blausäure und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol wurde dasselbe in farblosen Nadeln, die zu Warzen vereinigt waren, erhalten vom Schmelzpunkt 131° C.; Ausbeute quantitativ. Das Nitril ist identisch mit dem von Peine²⁾ auf anderem Wege erhaltenen Phenyl- α -Anilidocrotonsäurenitril, $C_6H_5.NH.CH:CH.C_6H_5.CN$. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

¹⁾ Döbner und Miller, diese Berichte XVI, 1665; Peine, diese Berichte XVII, 217.

²⁾ Peine, diese Berichte XVII, 21175.

0.1163 g Substanz gaben 12.6 ccm Stickstoff bei 18° und 714 mm.

Ber. für $C_{14}H_{44}N_2$	Gefunden
N 11.96	11.60 pCt.

Verseifung zur Säure. Zur Verseifung des Nitrils wurden 20 g desselben mit conc. Salzsäure versetzt, wobei nach 2 stündigem Kochen, indem sich die Flüssigkeit dunkelroth färbte, Lösung eintrat; es schied sich nun beim Verdampfen der Salzsäure ein gelblicher krystallinischer Körper ab, während die noch vorhandene Flüssigkeit von Harzmassen, die sich auch am Rande absetzten, dunkel gefärbt war. Es wurde nun abgesaugt und zur Entfernung des Harzes mit kaltem Alkohol gewaschen; dann mit Wasser zur Entfernung des Salmiaks und schliesslich wieder mit Alkohol; hierdurch wurde ein fast weisses Product erhalten, das aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt farblose, seidenglänzende Nadeln bildete von den Eigenschaften, wie sie Peine¹⁾ der von ihm auf anderem Wege erhaltenen Phenyl- α -Anilidocrotonsäure beilegt.

0.13377 g Substanz gaben 7.6 ccm Stickstoff bei 17° C. und 724 mm.

Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gefunden
N 5.53	5.92 pCt.

Rohde: Anlagerung von Blausäure an einige Schiff'sche Basen.

1. Benzyliden-*p*-Nitroanilin.

Dasselbe ist noch nicht beschrieben worden¹⁾. Es wird dargestellt, indem man *p*-Nitroanilin mit etwa dem Doppelten der theoretischen Menge Benzaldehyd 4—5 Stunden auf 120—130° erhitzt. Hierbei geht Wasser fort und man erhält eine bräunlich-gelbe Schmelze die beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. Dieselbe wird zerrieben und zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds und der färbenden Theile wiederholt mit Aether durchgeschüttelt. Filtrirt man dann ab und wäscht mit Aether nach, so erhält man ein schwach gelb gefärbtes Product, welches beim Umkrystallisiren aus Aceton in gelblichen Prismen vom Schmp. 117—118° erhalten wird. In diesem Product liegt das gesuchte Benzyliden-*p*-Nitroanilin vor.

Die Analyse ergab:

- I. bei Anwendung von 0.2828 g Substanz 0.7116 g Kohlensäure und 0.1305 g Wasser.
- II. bei Anwendung von 0.1481 g 17 ccm Stickstoff Barom. = 707 mm Temp. = 17 pCt.

¹⁾ Die von Lagorenko, Jahresberichte für Chemie 1870, 759 und Zeitschrift für Chemie 1871, 126 und 287 beschriebene, aus Benzaldehyd und einem nicht näher bezeichneten Nitroanilin dargestellte Anhydrobase ist Benzyliden-*m*-Nitroanilin.

Gefunden	I.	II.	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_2$
C	68.64	—	69.03 pCt.
H	5.12	—	4.42 „
N	—	12.35	12.39 „

Das Benzyliden-*p*-Nitroanilin ist in Alkohol, Aceton und Benzol in der Wärme reichlich löslich, erheblich weniger in der Kälte namentlich in Alkohol, Aether löst es ziemlich schwierig; desgleichen bei gewöhnlicher Temperatur Ligroin. In Petroläther ist es so gut wie unlöslich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt sofort intensiver Geruch nach Benzaldehyd auf, es tritt also Spaltung ein. Wasser ist dagegen bei kurzem Kochen ohne merklichen Einfluss. Beim Erhitzen für sich allein ist Benzyliden-*p*-Nitroanilin sehr beständig. Ein die Umlagerung in ein geometrisch Isomeres bezweckender Versuch ergab nach 48-stündigem Erhitzen auf 120–130° ein völlig unverändertes Product.

Die Addition von Blausäure vollzieht sich glatt und leicht. Uebergiesst man Benzyliden-*p*-Nitroanilin mit überschüssiger, annähernd wasserfreier Blausäure, so löst es sich je nach der Menge derselben ganz oder theilweise auf und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Nitrils in glänzenden, gelblichen Krystallen. Geht das Benzyliden-*p*-Nitroanilin wegen eines nicht genügend grossen Ueberschusses von Blausäure nur theilweise in Lösung, so erfolgt gleichwohl die Umwandlung in Nitril durch seine ganze Masse hindurch. Ueber Nacht hatte sich dieselbe stets vollzogen.

Das Nitril schmilzt bei 129°. Eine Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0.1118 g Substanz 17.4 ccm Stickstoff Temp. = 15° Barom. = 704 mm.

Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_2$
N 16.81	16.60 pCt.

In Alkohol und Benzol ist das Nitril in der Wärme reichlich löslich, weniger in Aether, schwierig in Ligroin. Aceton und Chloroform lösen schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht. Beim Kochen mit Wasser erfährt es eine allmähliche Zersetzung. Verdünnte Säuren wirken dagegen unter denselben Bedingungen nicht oder doch viel langsamer ein. Durch Alkalien wird das Nitril rasch zersetzt.

Anhangsweise sei hier noch ein zweites Product erwähnt, welches sich bildet, wenn man *p*-Nitroanilin in überschüssigem Benzaldehyd löst und die filtrirte Lösung stehen lässt. Ohne dass sich eine Wasserabspaltung bemerklich macht, beobachtet man dann nach einiger Zeit — je nach der Concentration der Lösung mehr oder weniger bald — die Ausscheidung eines gelben krystallinischen Niederschlages, dessen Menge nach und nach erheblich zunimmt. Derselbe besteht unter dem Mikroskop gesehen aus gelben Prismen, die einen einheitlichen

Eindruck machen. Abgesaugt und auf einem Thonteller getrocknet, schmilzt er im Mittel zwischen 85—86° zu einer klaren gelben Flüssigkeit. Versucht man aber das Product durch Umkrystallisiren oder auch durch blosses Waschen mit Aether oder anderen Lösungsmitteln zu reinigen, so beobachtet man eine fortwährende Veränderung unter Ansteigen des Schmelzpunktes, ohne dass es bisher gelungen wäre, auf diese Weise zu einem einheitlichen, scharf schmelzenden Product zu gelangen.

In dem primären Körper liegt anscheinend ein Additionsproduct von *p*-Nitroanilin und Benzaldehyd vor. Hierfür spricht 1. Die Entstehung desselben ohne merkbare Wasserabspaltung und 2. die Leichtigkeit, mit der das Product schon beim Kochen mit Wasser wieder in seine Componenten gespalten wird. Vielleicht liegt in dem Körper ein Anlagerungsproduct vom Typus der von Hantzsch und Kraft ¹⁾ aus Metamidobenzoëssäure und Benzaldehyd erhaltenen Verbindung

$C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} OH \\ NH \end{matrix} \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ vor. Die Analysen ergaben allerdings einen für eine derartige Verbindung um 1.5 pCt. zu hohen Kohlenstoffgehalt. Indessen ist zu bedenken, dass das Product wegen der Unmöglichkeit, dasselbe ohne Zersetzung umzukrystallisiren, oder auch nur zu waschen, in rohem Zustande analysirt werden musste und sicher kleine Mengen fremder Körper enthielt. Als eine wahrscheinliche Beimengung ist neben Benzoëssäure etwas Anhydrobase zu betrachten, da das Product beim Stehen mit Blausäure eine kleine Menge Nitril vom Schmp. 129° gab.

Analytische Ergebnisse: ²⁾

- I. 0.2034 g Substanz gaben 0.4881 g Kohlensäure und 0.0953 g Wasser
 II. 0.2295 g Substanz gaben 0.5502 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser
 III. 0.1644 g Substanz gaben 17.6 ccm Stickstoff bei 16° und 720 mm Druck.

	Gefunden			Ber. f. $C_{13}H_{12}N_2O_3$	Ber. f. $C_{13}H_{10}N_2O_2$
	I	II	III		
C	65.44	65.38	—	63.92	69.03 pCt.
H	5.21	5.32	—	4.92	4.42 „
N	—	—	11.78	11.47	12.39 „

2. Anlagerung von Blausäure an Diphenylmethylenanilin (Anhydrobenzophenonanilin).

Das Anhydrobenzophenonanilin wurde nach der Vorschrift von Pauly ³⁾ aus Benzophenonchlorid und Anilin dargestellt und durch Um-

¹⁾ Hantzsch und Kraft, diese Berichte XXIV, 3521.

²⁾ Die Analysen I und II wurden mit verschiedenen Präparaten ausgeführt.

³⁾ Pauly, Lieb. Ann. 183, 199.

krystallisiren aus absolutem Alkohol in gelben Blättchen erhalten, die unter vorheriger Sinterung bei 112—113° schmelzen.

Mit überschüssiger annähernd wasserfreier Blausäure übergossen und geschüttelt bleibt es zunächst unverändert. Sehr bald aber beobachtet man, wie das Product immer heller wird und dann kommt ein Moment, wo die Blausäure plötzlich reichliche Flocken weisser Nadelchen absetzt. Die Umwandlung in diesen Körper vollzieht sich nach und nach durch die ganze Masse des ungelöst gebliebenen Ausgangsmaterials hindurch.

Das Reactionsproduct ist völlig weiss. Abfiltrirt und auf einem Thonteller getrocknet schmilzt es bei 146.5°. Ein bis zwei Grade höher beginnt die Schmelzflüssigkeit unter Aufsteigen sich zu zersetzen. Die Löslichkeit des Productes in Blausäure ist nur sehr gering, sodass man durch Verdunstenlassen des Filtrates nur noch ganz wenig davon erhält. Krystallisirt man es aus heissem Alkohol so erhält man feine conc. gruppirte Nadeln, die denselben Schmelzpunkt wie die unmittelbar abfiltrirte Verbindung haben, aber etwas gefärbt sind. Aus heissem Ligroïn erhält man das Product dagegen völlig weiss in concentrisch gruppirten Büscheln äusserst feiner Nadeln.

Eine Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0.0967 g Substanz 8.8 ccm Stickstoff; Temp. = 16°, Barom. 717 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₂₀ H ₁₆ N ₂
N	10.0	9.86 pCt.

Das erhaltene Product ist also das erwartete Nitril. Dasselbe ist in Aether, Aceton, Chloroform und Benzol schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht, bezw. sehr leicht löslich. Alkohol und Ligroïn erfordern dagegen zur Aufnahme reichlicherer Mengen erhöhte Temperatur. In Petroläther ist das Product auch in der Wärme sehr schwer löslich.

Mit Wasser und verdünnten Säuren erleidet das Nitril bei kurzem Kochen keine merkliche Veränderung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoller Carminfarbe, die beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung weisslicher Flocken wieder verschwindet.

3. Anlagerung von Blausäure an Anhydrozimmtaldehydanisidin.

Das Anhydrozimmtaldehydanisidin tritt als Zwischenproduct der Darstellung von *p*-Methoxy- α -phenylchinolin beim Erhitzen von salzsaurem *p*-Anisidin und Zimmtaldehyd mit concentrirter Salzsäure auf. Als solches wurde es vor einigen Jahren von Hrn. Dr. Zsigmondy im hiesigen Laboratorium erhalten und rein dargestellt. Es bildet

gelbe Blätter vom Schmp. 122° und besitzt basische Eigenschaften. Seine Salze sind lebhaft orange gefärbt.

Uebergiesst man die Base mit überschüssiger, annähernd wasserfreier Blausäure, so beginnt sie nach wenigen Augenblicken von oben her weiss zu werden, und diese Umwandlung vollzieht sich bei öfterem Umschütteln allmählich durch die ganze Masse hindurch. In Lösung geht nur ganz wenig. Das neue Product ist das zu erwartende Nitril. Eine Stickstoffbestimmung des Hrn. Rampini ergab in 0.1565 g Substanz 15.6 ccm Stickstoff bei 16.5° und 710 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O$
N	10.78	10.6 pCt.

Das Nitril bildet kleine, völlig weisse Krystallblättchen, die bei 126—127° schmelzen. In Lösungen ist es bei erhöhter Temperatur etwas empfindlich, färbt sich rasch gelb und krystallisirt beispielsweise aus Alkohol etwas gefärbt aus. Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren tritt Geruch nach Zimtaldehyd auf. Mit conc. Schwefelsäure färbt es sich nach einiger Zeit dunkelroth. Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur Aceton und Chloroform leicht, weniger leicht Alkohol und Benzol. In Aether, Ligroin und Petroläther ist es schwer löslich, bezw. fast unlöslich.

4. Anlagerung von Blausäure an Anhydro-*m*-nitrozimtaldehydanisidin.

Das Anhydro-*m*-nitrozimtaldehydanisidin tritt in analoger Weise wie das entsprechende Derivat des Zimtaldehyds als Zwischenproduct der Darstellung von *p*-Methoxy- α -Metanitrophenylchinolin auf. Es wurde ebenfalls von Hrn. Dr. Zsigmondy isolirt und rein dargestellt. Es bildet gelbe Blätter vom Schmp. 127° und theilt mit dem Derivat aus Zimtaldehyd die Eigenschaft, lebhaft orange gefärbte Salze zu bilden.

Beim Stehenlassen mit conc. überschüssiger Blausäure verhält es sich ganz ähnlich wie das Anhydrozimtaldehydanisidin. Das Nitril bildet gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 106°. Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.1480 g Substanz 19.6 ccm Stickstoff bei 20°. Barom. 720 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_3$
N	14.27	13.59 pCt.

G. Rohde: Anlagerung von Blausäure an Hydrazone.

Die Anlagerungsfähigkeit der Hydrazone für Blausäure wurde in der Weise geprüft, dass dieselben zunächst bei gewöhnlicher Temperatur bezw. unter Kühlung mit überschüssiger, annähernd wasserfreier

Blausäure über Nacht stehen gelassen wurden. Fand hierbei keine Einwirkung statt, so wurde das Hydrazone mit der Blausäure 3 bis 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 70—80° erhitzt, der Maximaltemperatur, welcher man Blausäure obiger Concentration ohne Zersetzung längere Zeit aussetzen kann.

Hierbei zeigte sich, dass, wenn eine Anlagerung stattfand, dieselbe stets schon bei gewöhnlicher Temperatur verlief. In keinem Falle wurde dieselbe erst durch das Erhitzen bewirkt.

Die zur Prüfung gekommenen Hydrazone sind folgende:

- | | | |
|--|---|--|
| 1. Benzaldehydphenylhydrazon | — | lagert nicht an |
| 2. Acetylbenzaldehydphenylhydrazon ¹⁾ | — | » » » |
| 3. Zimmtaldehydphenylhydrazon | — | » » » |
| 4. Dihydrobenzaldehydphenylhydrazon ²⁾ | — | » » » ,
soweit die geringe zur Verfügung gewesene Quantität einen
Schluss erlaubt. |
| 5. Aethylidenphenylhydrazon | — | lagert an |
| 6. Aethylidendiphenylhydrazon | — | » » |
| 7. Propylidenphenylhydrazon | — | » » (Hr. Sender) |
| 8. Benzophenonphenylhydrazon | } | lagern nicht an (Hr. Jung-
mann) |
| 9. Acetophenonphenylhydrazon | | |
| 10. Die beiden Formen des Phenylhydrazons des
o-Nitrophenylglyoxylsäure | — | lagern nicht an |
| 11. Brenztraubensäurephenylhydrazon | — | » » » |
| 12. Acetonphenylhydrazon | — | lagert an (Hr. Eckstein). |

Aus dieser Uebersicht ergibt sich, dass mit Ausnahme des Brenztraubensäurehydrazons, sämtliche Hydrazone von Aldehyden und Ketonen mit aliphatischem Charakter anlagerten, diejenigen von Aldehyden und Ketonen der aromatischen Reihe aber nicht. Die Ursache dieses Verhaltens ist im theoretischen Theil erörtert worden.

Anlagerung von Blausäure an Aethylidenphenylhydrazon.

Uebergiesst man Aethylidenphenylhydrazon ³⁾ mit überschüssiger, annähernd wasserfreier Blausäure und lässt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beobachtet man nach einiger Zeit, dass das Hydrazon anfängt in Lösung zu gehen und sich bei öfterem Umschütteln dann bald ganz löst. Die schwach gelb gefärbte Lösung liefert beim Verdunsten der überschüssigen Blausäure eine gelbliche krystallinische Masse, die nach dem Aufstreichen auf einen Thon-

¹⁾ V. Schröder, diese Berichte XVII, 2097.

²⁾ Den Dihydrobenzaldehyd hat Hr. Prof. Einhorn freundlichst überlassen.

³⁾ E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 136 und Ann. 236, 137. Der Schmelzpunkt dieses sehr zersetzlichen Körpers wurde zu 100° gefunden.

teller fast weiss ist und unter vorheriger Sinterung gegen 58° schmilzt. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn erhält man den Körper als ein Oel, das beim Reiben mit einem Glasstab zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Versetzt man eine ätherische Lösung des Körpers eben bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther, filtrirt dann und lässt stehen, so erhält man das Product in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Für die Analyse war eine Probe des Körpers aus viel heissem Ligroïn umkrystallisirt worden. Die erhaltenen weissen Nadelchen schmolzen bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 58—59°.

0.1623 g dieser Substanz gaben 0.1069 g Wasser und 0.3977 g Kohlensäure.

0.1403 g gaben 33.7 ccm N von 19° Barom. = 718 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C ₉ H ₁₁ N ₃
C	66.82	—	67.08 pCt.
H	7.31	—	6.83 »
N	—	26.17	26.08 »

In dem erhaltenen Product liegt somit das Blausäureanlagerungsproduct des Aethylidenphenylhydrazons vor. Dasselbe muss nach den herrschenden Anschauungen über die Constitution der Hydrazone das Nitril der symmetrischen¹⁾ Phenylhydrazidopropionsäure sein:



und thatsächlich ist dies auch der Fall, wie die weiter unten beschriebene Verseifung lehrt.

Die Bildung des Nitrils erfolgt nahezu quantitativ. Aus 25 g Aethylidenphenylhydrazon wurden beispielsweise 28.5 g annähernd reines Nitril erhalten. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, leicht in Benzol, sehr schwer dagegen in Ligroïn und Petroläther, selbst bei Siedehitze. In kaltem Wasser ist es wenig oder gar nicht löslich. Heisses Wasser löst es etwas und scheidet es beim Erkalten in Oeltröpfchen aus. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure nehmen es auf und lassen es beim Uebersättigen mit Alkalien unverändert wieder fallen, kocht man aber mit diesen Säuren, so beobachtet man Zersetzung unter Abspaltung von Blausäure. Fehling'sche Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam reducirt, äusserst rasch dagegen beim Kochen.

¹⁾ Das Wort symmetrisch ist hier und in den entsprechenden Fällen nicht im Sinne der theoretischen Entwicklungen von W. v. Miller und Plöchl (vgl. oben) zu verstehen, sondern bezeichnet nur ein Hydrazinderivat von der Form: C₆H₅NH.NHR, im Gegensatz zu einem (asymmetrischen) Derivat der Form: C₆H₅NR.NH₂.

Handelt es sich um eine bequemere Darstellung des Nitrils, so geht man zweckmässig nicht von fertigem Aethylidenphenylhydrazon aus, welches seiner grossen Zersetzlichkeit wegen ein unangenehm zu handhabender Körper ist, sondern man lässt in eine Lösung von Phenylhydrazin in überschüssiger Blausäure unter Kühlung die berechnete Menge Acetaldehyd eintropfen und nach längerem Stehen in geschlossenem Gefäss die überschüssige Blausäure verdunsten. Das Nitril hinterbleibt dann als eine gelbliche krystallinische Masse und kann wie oben gereinigt werden. Auch hier vollzieht sich übrigens der Vorgang in 2 deutlich getrennten Phasen. Zunächst erfolgt die Bildung von Aethylidenphenylhydrazon, das sich isoliren lässt, wenn man die Reactionsflüssigkeit unmittelbar nach dem Eintropfen des Aldehyds zur Verdunstung stellt. Die Nitrilbildung erfolgt secundär und ist erst nach einigem Stehen der Reactionsflüssigkeit vollendet.

Die Verseifung des Nitrils zum Säureamid konnte sehr glatt durch concentrirte Salzsäure bewirkt werden. Uebergiesst man das Nitril mit überschüssiger rauchender Salzsäure (es wurde die 10-fache Menge vom Gewicht des Nitrils angewendet), so geht es beim Umschütteln rasch in Lösung. Lässt man nun diese Flüssigkeit 14—16 Stunden stehen (über Nacht) und neutralisirt dann mit Ammoniak, so fällt das Säureamid als weisser, krystallinischer Körper aus, der unter vorheriger Sinterung gegen 124° schmilzt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurden harte, lanzettförmige Krystalle erhalten, die bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 124 — 125° schmolzen.

Die Analyse derselben ergab:

I. Bei Anwendung von 0.1741 g Substanz 0.1187 g Wasser und 0.3847 g Kohlensäure.

II. Bei Anwendung von 0.1051 g 23.4 cc N von 24° . Barom. = 617.5 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_9H_{13}N_3O$
C	60.26	—	60.33 pCt.
H	7.57	—	7.26 »
N	--	23.66	23.46 »

In Ligroin ist das Säureamid fast unlöslich; schwer löslich ist es in Benzol und Aether, mässig in Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton und heissem Wasser. Auf Fehling'sche Lösung wirkt es rasch schon in der Kälte ein.

Die Verseifung des Säureamids wurde durch Erhitzen mit einer mit dem 2-fachen Vol. Wasser verdünnten Natronlauge vom spec. Gewicht 1.26 bewirkt¹⁾. Sie ergab die von E. Fischer u. Jourdan²⁾ und später von Japp und Klingemann³⁾ beschriebene symmetrische

¹⁾ Auch mit verd. Salzsäure lässt sich die Verseifung durchführen.

²⁾ E. Fischer und Jourdan, diese Berichte 16, 2244.

³⁾ Japp u. Klingemann, Ann. Chem. Pharm. 247, 212.

Phenylhydrazidopropionsäure: $C_6H_5NH \cdot NH \cdot CH(CH_3)COOH$. Daneben beobachtet man das Auftreten von Anilin und bisweilen sehr kleine Mengen von Phenylhydrazinbrenztraubensäure.

Die Natronlauge kam nur in ganz geringem Ueberschuss und in hinreichend genau abgewogener Menge zur Anwendung, um später nach Bedarf genau neutralisirt werden zu können.

Die Verseifung wurde auf dem Drahtnetz unter Rückfluss vorgenommen. Das Säureamid löst sich hierbei in der Natronlauge mit gelber Farbe auf, während gleichzeitig eine reichliche Ammoniakabspaltung erfolgt und ein farbloses — Anilin — in den Kühler hinaufdestillirt.

Man kocht, bis die Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, was in ca. $\frac{1}{4}$ Stunde geschehen ist, lässt dann erkalten und schüttelt die alkalische, von ausgeschiedenem Anilin trübe Flüssigkeit zur Entfernung des letzteren mit Aether aus. Neutralisirt man nun mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure (spec. Gew. = 1.1), so fällt entweder sofort, oder je nach dem Grade der Verdünnung mehr oder weniger bald, ein weisser krystallinischer Niederschlag von symmetrischer Phenylhydrazidopropionsäure aus. Um in derselben etwa vorhandene Phenylhydrazinbrenztraubensäure zu entdecken, löst man den abfiltrirten und mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag in einer bekannten Menge überschüssiger verdünnter kalter Salzsäure. Die Phenylhydrazinbrenztraubensäure bleibt unter diesen Bedingungen ungelöst und kann durch Filtration getrennt werden. Durch Neutralisiren mit der genauen Menge Natronlauge erhält man dann die Phenylhydrazidopropionsäure zurück. War von einem frisch dargestellten, reinen Säureamid ausgegangen worden, so wurde das Auftreten von Phenylhydrazinbrenztraubensäure nicht bemerkt.

Die durch Fällung gewonnene Phenylhydrazidopropionsäure schmilzt nach dem Trocknen auf einem Thonteller, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens etwas verschieden. In der Regel wurden Temperaturen zwischen 165 und 169⁰ gefunden. Das Schmelzen erfolgt unter lebhafter Gasentwicklung, die ein Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit bedingt.

Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man die Säure in weissen Wärczchen, die sich aus conc. gruppirten sehr kleinen Nadelchen zusammensetzen. Sie schmilzt dann in der Regel bei Temperaturen zwischen 169 und 172⁰. Bei sehr raschem Erhitzen wurde sogar 174⁰ erreicht. Japp und Klingemann geben als Schmelzpunkt 172⁰ an.

Aus heissem Wasser erhält man die Säure in ansehnlichen Nadeln, doch scheint hierbei stets eine kleine Zersetzung stattzufinden. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte fast momentan reducirt. Eine Verbrennung einer Probe vom Schmelzpunkt 171—171.5⁰

ergab bei Anwendung von 0.1360 g Substanz 0.3011 g Kohlensäure und 0.0896 g Wasser. Eine Stickstoffbestimmung mit einem anderen Präparat vom Schmelzpunkt 173° (bei sehr raschem Erhitzen abgelesen) ergab in 0.0933 g Substanz 14.5 ccm N. Temp. 20°. Barom. = 722 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_{12}N_2O_2$
C	60.36	—	60 pCt.
H	7.32	—	6.66 »
N	—	15.79	15.55 »

Um die gefundene Phenylhydrazidopropionsäure noch weiter zu identificiren, wurde sie nach der von E. Fischer und Jourdan¹⁾ angewendeten Methode durch ammoniakalische Kupferlösung zu Phenylhydrazinbrenztraubensäure oxydirt.

Die Säure wurde mit einem Ueberschuss von Kupfersulfatlösung übergossen und nun soviel Ammoniak hinzugesetzt, bis eine klare blaue Lösung entstanden war. Diese Lösung blieb bei Zimmer-temperatur über Nacht stehen. Am nächsten Morgen wurde von einer Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit und einem grauen Absatz abfiltrirt und eine Probe des erhaltenen blauen Filtrates mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der ausfallende, fast weisse Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es schmolz zwischen 178—180° unter Aufsteigen. Nunmehr wurde die gesammte ammoniakalische Flüssigkeit in der beschriebenen Weise behandelt und der resultirende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirten dann 4-seitige, gelbliche, glänzende, lange Nadeln aus, welche völlig denen von Phenylhydrazinbrenztraubensäure glichen. Das Schmelzen erfolgt wie bei dieser je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei verschiedenen Temperaturen. Die Extreme liegen weit aus einander und so erklären sich wohl die verschiedenen Angaben, welche im Lauf der Zeit über den Schmelzpunkt der Phenylhydrazinbrenztraubensäure gemacht wurden. Bei sehr raschem Erhitzen wurde in Uebereinstimmung mit den Angaben von E. Fischer²⁾ ein Schmelzpunkt bis zu 192° gefunden.

Erhitzt man Phenylhydrazinbrenztraubensäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung einige Grade über den Schmelzpunkt, so entsteht neben öligen Substanzen eine kleine Menge eines gelblichen, krystallinischen Körpers, das Osazon des Diacetyl³⁾. Derselbe Körper wurde beim Erhitzen der obigen Säure erhalten. Schmelzpunkt desselben bei raschem Erhitzen 243°.

¹⁾ E. Fischer u. Jourdan, diese Berichte 16, 2244.

²⁾ E. Fischer, diese Berichte XXI, 987.

³⁾ Japp u. N. Klingemann, Ann. Chem. Pharm. 247, 211.

Anlagerung von Blausäure an Aethylidendiphenylhydrazon.

Das Aethylidendiphenylhydrazon ist noch nicht beschrieben worden. Es wurde ähnlich wie das Aethylidenmonophenylhydrazon dargestellt, indem eine Lösung von Diphenylhydrazin in dem doppelten Gewicht Aether unter Kühlung mit einem Ueberschuss von Acetaldehyd versetzt wurde und dann stehen blieb. Die Reaction erfolgt unter Erwärmung und Trübung der Mischung durch ausgeschiedenes Wasser, das sich allmählich zu grösseren Tropfen verdichtet. Sie ist in kurzer Zeit beendet. Man filtrirt dann vom ausgeschiedenen Wasser ab und lässt den Aether verdunsten. War das angewandte Diphenylhydrazin farblos¹⁾, so hinterbleibt das Hydrazon als ein schwach gelbliches Oel, welches beim Rühren mit einem Glasstab zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. War das Diphenylhydrazon gefärbt (röthlichblau), so ist es auch das entstehende Hydrazon. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther kann es aber auch dann nahezu farblos erhalten werden. Das Hydrazon krystallisirt aus Petroläther in farblosen, dicken Tafeln oder kurzen Prismen, die bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 60—61° unter vorheriger Sinterung schmelzen.

Eine von Herrn Rampini ausgeführte Analyse ergab:

I.	Bei Anwendung von 0.2235 g Substanz 0.657 g Kohlensäure und 0.1405 g Wasser.		
II.	Bei Anwendung von 0.0955 g 12.1 ccm N von 18°. Barom. = 712 mm.		
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{14}H_{14}N_2$,
C	81.18	—	80 pCt.
H	6.98	—	6.66 >
N	—	13.63	13.33 >

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode, welche Hr. Hofer ausführte, ergab die einfache Formel.

Das Aethylidendiphenylhydrazon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht, bezw. sehr leicht löslich; am relativ schwierigsten noch in Petroläther, der daher auch zum Umkrystallisiren benutzt wurde. In Wasser ist es wenig oder gar nicht löslich.

In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich das Hydrazon in der Kälte nicht oder nur ganz wenig; beim Kochen wird es von etwas concentrirter Salzsäure mit gelber Farbe gelöst. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Erstere giebt eine gelbe Lösung, aus der das Hydrazon beim Verdünnen mit viel Wasser unverändert gefällt wird; letztere löst das

¹⁾ Siehe über das Diphenylhydrazin Stahel, Inauguraldissertation Würzburg 1891.

Hydrazon zunächst ebenfalls mit gelber Farbe, dann erfolgt aber rasch eine Farbenwandlung durch Gelbgrün und Grün in Blaugrün, das schliesslich fast rein blau wird. Durch Wasser werden aus dieser Lösung blaue, etwas grünstichige Flocken gefällt. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salpetersäure zeigt das Hydrazon jedenfalls in Folge von Oxydationsvorgängen ebenfalls Farbenwandlungen. Zunächst wird es violett, aber diese Farbe schlägt fast momentan in Blau um, das dann durch Grünblau und Grün in Gelb übergeht. Die in der Flüssigkeit suspendirten Flocken lassen dieselbe beim Schütteln blaugrün erscheinen.

Die Anlagerung von Blausäure erfolgt glatt und leicht. Uebergiesst man das Product mit starker Blausäure (dieselbe war annähernd wasserfrei) so löst es sich je nach der Menge derselben mehr oder weniger rasch auf. Die zunächst vollkommen farblose Lösung färbt sich bei längerem Stehen etwas gelblich. Beim Verdunsten der überschüssigen Blausäure hinterbleibt ein schwachgelblicher Syrup, der nach einigem Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt.

Zur Reinigung löst man das Product in Aether, versetzt die Lösung mit Petroläther bis zur Trübung und filtrirt. Beim Stehen krystallisirt dann das Nitril in farblosen, dünnen Stäbchen bezw. Täfelchen heraus.

Das Nitril schmilzt unter vorheriger Sinterung bei 65°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.1585 g Substanz 26 ccm Stickstoff, Temp. = 19°, Barom. = 709 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}N_3$
N	17.51	17.72 pCt.

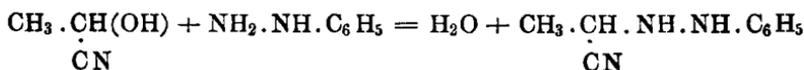
In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Nitril mit Ausnahme von Wasser, Ligroin und Petroläther leicht löslich. In Ligroin und Petroläther ist es nur schwierig löslich. In concentrirte Schwefelsäure eingetragen, färbt sich diese sofort dunkelblau. Concentrirte Salzsäure löst das Nitril und lässt es beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfallen. Fehling'sche Lösung wird, wie zu erwarten ist, von dem Nitril selbst bei minutenlangem Kochen nicht reducirt.

W. v. Miller und G. Rohde: Ueber das aus Aethylidencyanhydrin und Phenylhydrazin entstehende Nitril von Reissert.

Die auffallende Uebereinstimmung, welche das bei der Anlagerung von Blausäure an Aethylidenphenylhydrazon erhaltene Nitril der Phenylhydrazidopropionsäure sowie dessen Säureamid in seinen Eigenschaften mit den entsprechenden, von Reissert¹⁾ aus Aethylidencyanhydrin und Phenylhydrazin erhaltenen Körpern zeigten, gab Veran-

¹⁾ Reissert, diese Berichte XVII, 1453.

lassung, diese Verbindungen, welche nach Reissert asymmetrisch constituirt sein sollen, noch einmal darzustellen und mit den aus Aethylidenhydrazon erhaltenen Producten zu vergleichen. Hierbei ergab sich eine absolute Uebereinstimmung in den Eigenschaften beider Reihen. Das aus Aethylidencyanhydrin und Phenylhydrazin wiederholt dargestellte Nitril resp. dessen Säureamid lieferte nämlich bei der Verseifung mit Natronlauge neben Anilin und zuweilen auftretenden, sehr kleinen Mengen von Phenylhydrazinbrenztraubensäure¹⁾ als Hauptproduct stets dieselbe, symmetrische Phenylhydrazidopropionsäure, wie das Nitril aus Blausäure und Aethylidenphenylhydrazon. Es ist somit nicht asymmetrisch constituirt, wie Reissert glaubt, sondern symmetrisch, und bildet sich nach der Gleichung:



Darstellung des Phenylhydrazidopropionitrils.

Blausäure von 45 pCt., welche sich in einer Sodawasserflasche mit Patentverschluss befand und in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz auf -17° abgekühlt worden war, wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge frisch destillirtem, ebenfalls auf -17° abgekühltem Acetaldehyd vermischt und die Flasche sodann verschlossen²⁾. Das Reaktionsgemisch blieb in der Kältemischung sich selbst überlassen, bis wieder Zimmertemperatur erreicht war. Sodann wurde ca. 5 Stunden im Wasserbade erwärmt und dabei Sorge getragen, dass sich die Temperatur ganz allmählich auf Siedehitze steigerte. Nach dem Erkalten wurde geöffnet.

Es war kein Druck vorhanden und der Flascheninhalt stellte eine wasserklare, homogene Flüssigkeit dar. Zu dieser wurde nun die auf den angewendeten Acetaldehyd berechnete Menge Phenylhydrazin gegeben und langsam bis auf Siedetemperatur erhitzt. Hierbei trennte sich die ursprünglich (nach dem Mischen) ganz homogene, klare gelbe Flüssigkeit in eine obenauf schwimmende wässrige Schicht und ein darunter befindliches trübes röthliches Oel. Die ganze Dauer des Erhitzens betrug 6 Stunden, wovon etwa 2 auf die Maximaltemperatur entfallen waren.

Nach der Beendigung des Erhitzens blieb die Flüssigkeit noch bis zum nächsten Morgen sich selbst überlassen. Sodann wurde das Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zunächst mit

¹⁾ Vgl. die Verseifung des Säureamids aus dem durch Anlagerung von Blausäure und Aethylidenphenylhydrazin entstandenen Nitril.

²⁾ Bei einem früheren bei 0° vorgenommenen Versuch hatte beim Zusammengeben der Componenten eine so stürmische Reaction stattgefunden, dass der Flascheninhalt herausgeschleudert wurde.

sehr verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser gewaschen und darauf zur Verdunstung gestellt. Als Rückstand hinterblieb eine bräunliche, aus Prismen bestehende Krystallmasse, die nach dem Zerreiben und Trocknen auf einem Thonteller fast weiss war und bei 56—58° unter vorheriger Sinterung schmolz. Durch Lösen in Aether und vorsichtiges Fällen mit Petroläther wurde die Substanz vollends gereinigt und nun mit dem Nitril aus Aethylidenphenylhydrazon verglichen. Sie entsprach demselben in allen ihren Eigenschaften in vollkommener Weise. Aus Ligroïn krystallisirte sie wie dieses in feinen weissen Nadelchen, die bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 58—59° schmolzen. Wie dieses reducirte sie — abweichend von den Angaben Reissert's — Fehling'sche Lösung langsam schon in der Kälte. Ein Isomeres konnte in den Mutterlaugen nicht aufgefunden werden.

Verseifung des Nitrils.

Das Säureamid wurde wie bei dem Nitril aus Aethylidenhydrazon und Blausäure durch Stehenlassen mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Salzsäure gewonnen. Der Process verlief genau wie bei jenem Nitril und lieferte ein in allen Eigenschaften mit dem entsprechenden Säureamid vollkommen übereinstimmendes Product. Die Ueberführung desselben in die zugehörige Säure geschah ebenfalls genau so, wie bei dem entsprechenden Säureamid, weshalb hier auf jenen Versuch verwiesen sei. Auch hier entstand als Hauptproduct die symmetrische Phenylhydrazidopropionsäure; daneben Anilin und bisweilen kleine Mengen von Phenylhydrazinbrenztraubensäure.

Die Analyse der erhaltenen Phenylhydrazidopropionsäure ergab:

- I. Bei Anwendung von 0.1919 g Substanz 0.1233 g Wasser und 0.4216 g Kohlensäure.
- II. Bei Anwendung von 0.2061 g Substanz 30.0 CcN Temp. 18.5; Barom. 716 mm.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	
C	59.91	—	60.— pCt.
H	7.14	—	6.66 »
N	—	15.86	15.55 »

Identificirt wurde die Säure durch Vergleich mit Phenylhydrazidopropionsäure, welche durch Reduction von Phenylhydrazinbrenztraubensäure mittels Natriumamalgam (3 pCt.) unter Kühlung gewonnen worden war¹⁾. Sie stimmte sowohl mit dieser Säure, wie mit der aus dem Anlagerungsproduct von Blausäure an Aethylidenphenylhydrazon gewonnenen in allen Eigenschaften überein. Durch Oxydation mittels ammoniakalischer Kupferlösung wurde aus ihr, wie aus jener, Phenylhydrazinbrenztraubensäure erhalten.

¹⁾ Vgl. E. Fischer und Jourdan, diese Berichte XVI, 2243.

Noch auf einem zweiten Wege wurde die symmetrische Constitution des Phenylhydrazidopropionitrils aus Aethylidencyanhydrin und Phenylhydrazin erwiesen.

Oxydirt man dasselbe nämlich in ätherischer Lösung mit Quecksilberoxyd, so erhält man einen zunächst gelben, durch Umkrystallisiren aber fast weiss werdenden Körper (Blätter) vom Schmelzpunkt 150° , welcher durch Kochen mit verdünnter Salzsäure glatt in Phenylhydrazinbrenztraubensäure übergeführt werden kann. Eine Stickstoffbestimmung ergab in

0.093 g Substanz 23 CcN. Temp. 16.5 pCt., Barom. 710 mm.

Gefunden	Ber. für $C_9N_3H_9$
N 26.5	26.41 pCt.

In dem Oxydationsproduct liegt somit entweder die Azoverbindung $C_6H_5N:N.CH.CH_3.CN$ vor, oder vielleicht das durch Umlagerung daraus entstandene Nitril der Phenylhydrazinbrenztraubensäure. Die Erledigung dieser Frage bleibt vorbehalten.

Nachdem nunmehr die symmetrische Constitution des Nitrils aus Aethylidencyanhydrin und Phenylhydrazin erwiesen war, erschien es wünschenswerth aufzuklären, was Reissert's sogenannte asymmetrische Phenylhydrazidopropionsäure eigentlich war.

Reissert beschreibt dieselbe als eine farblose (?) beständige Säure, die bei 187° schmolz und aus der sehr zersetzlichen Rohsäure durch Kochen des Kalksalzes mit Thierkohle von ihm erhalten worden war. Da auch bei den eigenen Versuchen zuweilen eine kleine Menge Säure von etwa diesem Schmelzpunkt — Phenylhydrazinbrenztraubensäure — erhalten worden war, so ergab sich der Gedanke, dass die von Reissert beschriebene Säure nichts anderes sei als Phenylhydrazinbrenztraubensäure, welche durch die oxydirende Wirkung der Thierkohle aus ursprünglich gebildeter Phenylhydrazidopropionsäure entstanden sein konnte. Es wurde deshalb eine wässrige Lösung des Kalksalzes dieser Säure mit etwas Thierkohle gekocht und dabei in der That Phenylhydrazinbrenztraubensäure erhalten. Der Versuch fiel aber insofern ungünstig aus, als die Thierkohle den grössten Theil des Kalksalzes zurückgehalten hatte und die Ausbeute an Phenylhydrazinbrenztraubensäure daher sehr gering war. Befriedigender ist dagegen die Ausbeute, wenn man eine wässrige Lösung des Natronsalzes der Hydrosäure mit Thierkohle kocht. Der Versuch lässt sich in wenigen Minuten im Reagenrohr ausführen. Mit Berücksichtigung der oben bewiesenen symmetrischen Structur des Phenylhydrazidopropionitrils erscheint es nach diesen Versuchen zweifellos, dass die Reissert'sche Säure vom Schmelzpunkt 187° Phenylhydrazinbrenztraubensäure war. Dieselbe ist erst secundär unter dem oxydirenden Einfluss der Thierkohle aus zuvor gebildeter symmetrischer Phenylhydrazinpropionsäure entstanden.

Auffallend bleiben die Ergebnisse, welche Reissert bei der Reduction des Amids und Esters der Phenylhydrazidopropionsäure mittels Zinn und Salzsäure erhalten haben will. Er giebt an¹⁾, dass er hierbei Anilidopropionsäure und Ammoniak erhielt, während man a priori doch Anilin und Alanin erwarten sollte. In der That haben Japp und Klingemann²⁾ — allerdings mit Natriumamalgam — aus Phenylhydrazinbrenztraubensäure resp. deren Hydroderivat Anilin und Alanin erhalten; es wäre daher interessant, wenn Herr Reissert den Vorgang bei seiner Reduction etwas näher beleuchten würde.

Die gleichen Verhältnisse bezüglich der Symmetrie liegen zweifellos bei dem Nitril des Acetonphenylhydrazons von Reissert³⁾ vor. Wir haben Herrn Eckstein mit der Untersuchung desselben betraut.

R. Strauss: Anlagerung von Blausäure an den Anilacetessigester.

Der nach Conrad⁴⁾ hergestellte Anilacetessigester wurde mit dem gleichen Volumen absoluter Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, wobei letztere bis 30° C. stieg. Das Anlagerungsproduct, ein dickes, gelbgefärbtes Oel, wurde am 2. Tag mit verdünnter Natronlauge gewaschen, hierauf 1 Tag mit concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen.

Das Verseifungsproduct gab nach dem Verdünnen mit Wasser mit Ammoniak einen gelblich gefärbten Körper, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als blendend weisser, in glänzenden Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 163° C. erhalten wurde.

Eine Stickstoffbestimmung ergab nachfolgendes Resultat:

0.1001 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten 16.82 ccn Stickstoff bei 722 mm Druck und 19° C. Temperatur.

Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_{18}N_2O_3 : CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	
$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{OC} \quad \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad 11.2 \end{array}$	11.8 pCt.

Es lag somit das Säureamid des Anlagerungsproductes vor⁵⁾.

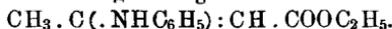
¹⁾ Reissert, diese Berichte XVII, 1456.

²⁾ Japp und Klingemann, Ann. Chem. Pharm. 247, 213.

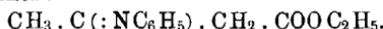
³⁾ Reissert, diese Berichte XVII, 145S.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 944.

⁵⁾ Der Anilacetessigäther wird von vielen Autoren als Phenylamidocrotonsäureäther aufgefasst und demgemäss geschrieben:



Wir erblicken in seinem Verhalten gegen Blausäure, worin er ganz den Schiff'schen Basen gleicht, ein gewichtiges Argument, ihn als Anilbuttersäureäther anzusprechen:



Die Verfasser.

Anlagerung von Blausäure an Anilbenzoïn.

Anilbenzoïn vom Schmelzpunkt 99°C ., dargestellt nach Voigt¹⁾, wurde mit absoluter Blausäure im geschlossenen Rohr einen Tag lang auf $40\text{--}60^{\circ}$ erhitzt. Der Inhalt des Rohres hatte sich vollkommen verflüssigt und hinterliess nach dem Verdunsten der Blausäure ein syrupdickes, gelbes Product, von welchem ein Theil sofort mit concentrirter Schwefelsäure verseift wurde. Nach einem Tage wurde die smaragdgrüne Lösung mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak übersättigt, wodurch ein weisser Körper erhalten wurde, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 166°C . zeigte.

Eine Stickstoffanalyse ergab nachstehendes Resultat:

0.1008 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten 8.58 ccm Stickstoff bei 720.5 mm Druck und 21.5°C . Temperatur.

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$	Gefunden
N 8.43	8.91 pCt.

Es lag somit das Säureamid des (Anilbenzoïn) Anlagerungsproductes vor.

Benzaldoxim, Anil- und Toluylbrenztraubensäure, sowie die drei isomeren Benzildioxime wurden ebenfalls mit grösster Sorgfalt der Behandlung mit Blausäure unterworfen; es konnte jedoch bei keiner dieser Verbindungen ein Anlagerungsproduct gewonnen werden. Die Anlagerungsversuche wurden in jeder Weise ausgeführt, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur. Die Verbindungen blieben theilweise unverändert, theilweise traten Zersetzungen und Rückbildungen ein.

Aethylmethylketoxim nach den Angaben von Janny²⁾ dargestellt, wurde mit absoluter Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht und ca. 24 Stunden stehen gelassen. Eine Temperaturerhöhung konnte nicht wahrgenommen werden. Nach dem Verdunsten der Blausäure hinterblieb ein dickliches gelbgefärbtes Oel, das beim Erhitzen intensive Blausäuredämpfe ausstieß. Es konnte bis jetzt nicht in festem Zustand erhalten werden. Ein Verseifungsversuch ergab eine kleine Menge eines krystallisirten Körpers vom Schmelzpunkt ca. 57° . Die genauere Untersuchung des Nitrils sowie seiner Zersetzungsproducte ist noch im Gang.

G. Rohde: Anlagerung von Blausäure an das Oxim des Acetaldehyds.

Das Oxim des Acetaldehyds wurde nach der von Petraczek³⁾ angegebenen Methode dargestellt. Zur Anwendung kam die Fraction

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 34, 2.

²⁾ Diese Berichte 15, 2779.

³⁾ Petraczek, diese Berichte XV, 2784.

110—113° (unc.). Bringt man dieselbe in eine Kältemischung, so erstarrt sie zu einer eisähnlichen, aus strahligen Blättern sich zusammensetzenden Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur grösstentheils wieder schmilzt. Der Schmelzpunkt einer isolirten Probe der festen Substanz wurde nach dem Trocknen auf einem Thonscherben zu 47 bis 48° gefunden. Franchimont¹⁾, der das Acetaldoxim ganz kürzlich zuerst fest dargestellt hat, giebt 47° an.

Mit überschüssiger, annähernd wasserfreier Blausäure übergossen, löst sich das Aldoxim spielend zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf. Lässt man dieselbe über Nacht stehen und verdunstet dann die Blausäure, so hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches von den Rändern her asbestartig zu krystallisiren beginnt, aber auch bei mehrstündigem Stehen theilweise flüssig blieb und sich ziemlich rasch röthlichbraun färbte. Saugt man die öligen Antheile ab, bevor eine Färbung der Masse eingetreten ist und trocknet dann auf einem Thonteller, so erhält man ein weisses Product vom Schmelzpunkt 95—96°. Durch Lösen in viel Aether und Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther kann dasselbe umkrystallisirt werden. Es schmilzt dann bei 97°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.0555 g Substanz 16.7 cem Stickstoff von 20°. Barom. 722 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_3N_2H_6O$
N	32.53	32.55 pCt.

Der erhaltene Körper ist also das gesuchte Nitril. Die Ausbeute an demselben war vorläufig nur gering.

Das Nitril ist in Alkohol, Aceton und Wasser leicht löslich, schwierig dagegen in Aether und Benzol und fast ganz unlöslich in Petroläther. Die weitere Untersuchung, speciell die Verseifung, ist im Gang.

Gustav Münch: Anlagerung von Blausäure an Acetoxim.

Das Acetoxim wurde nach den Angaben von V. Meyer²⁾ vom richtigen Schmelzpunkt 59° dargestellt.

Die Anlagerung der Blausäure geschah in folgender Weise:

35 g Acetoxim wurden mit 20 g concentrirter Blausäure versetzt und 6 Tage stehen lassen.

Nach dem Verdunsten der Blausäure blieben gegen 30 g feste Substanz.

Eine Probe derselben lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Aether gut ausgebildete monokline Tafeln neben Prismen und eisblumenähnlichen, strahligen Gebilden, die beim Erhitzen Blausäure entwickelten, während das Acetoxim keine Blausäure entwickelt und

¹⁾ Franchimont, Chemiker-Zeitung 1892 (Ref.).

²⁾ Diese Berichte XV, 1324.

in Prismen krystallisirt. Die Substanz schmolz indess sehr ungleichmässig von 42—43° und war offenbar ein Gemisch zweier Substanzen: Durch Petroleumäther liess sich unverändertes Acetoxim ausziehen, während das gesuchte Nitril unlöslich zurückblieb. Dasselbe liess sich aus Aether leicht umkrystallisiren und krystallisirte daraus in grossen, gut ausgebildeten monoklinen Tafeln in Combination mit dem Pinakoïd. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und Auspressen zwischen Filtrirpapier wurde die Substanz gereinigt und schliesslich rein weiss erhalten. Nach dem Trocknen zeigte sie einen Schmelzpunkt von 98.5°.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	48.09	48.00 pCt.
H	8.47	8.00 »

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
	28.40	28.00 pCt.

Es liegt also offenbar das Nitril von der Form $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{H} \cdot \text{NOH}$ vor.

Die Versuche mit Acetophenonoxim, dargestellt nach den Angaben von A. Janny¹⁾ vom richtigen Schmelzpunkt 59° und Benzophenoxim, dargestellt nach den Angaben von A. Janny²⁾ vom Schmelzpunkt 139°, Blausäure anzulagern, gaben ein negatives Resultat.

Anlagerung von Blausäure an Phenylhydrazinacetessigester.

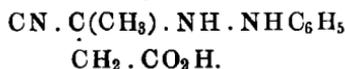
Der Phenylhydrazinacetessigester wurde nach den Angaben von E. Fischer³⁾ dargestellt und mit überschüssiger Blausäure versetzt. Es trat sofort Erwärmung ein. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Blausäure verdunsten lassen, es hinterblieb eine braune, zähe Masse, die Neigung zur Krystallisation zeigte. Aus Benzol wurde die Substanz in nadelförmig verzweigten Krystallen erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 110°.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
	16.83	17.08 pCt.

Es liegt also ein Nitril vor, von der Form:



¹⁾ Diese Berichte XV, I, 2782.

²⁾ Diese Berichte XV, I, 2781.

³⁾ Diese Berichte XVI, 661.