

**495. F. Eckstein: Ueber das Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril und dessen Verseifungsproducte.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

W. v. Miller und Rohde haben kürzlich <sup>1)</sup> nachgewiesen, dass das von Reissert <sup>2)</sup> hergestellte Phenylhydrazidopropionitril nicht, wie dieser Forscher glaubte, unsymmetrisch, sondern vielmehr symmetrisch zusammengesetzt ist. Das Gleiche musste denn auch für das Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril und dessen Verseifungsproducte

NH<sub>2</sub>

gelten  $C_6H_5N \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ ,  $C_6H_5NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$   
unsymmetrisch symmetrisch

und die diesbezüglich von mir auf Anregung des Hrn. Prof. v. Miller angestellte Untersuchung hat dies auch zweifellos erwiesen, indem das durch Anlagerung von Blausäure an Acetonphenylhydrazon entstehende Nitril, das wohl nur ein symmetrisches Phenylhydrazinderivat sein kann, völlig identisch ist mit dem von Reissert aus Acetonecyanhydrin und Phenylhydrazin dargestellten Product <sup>3)</sup>.

Inzwischen hat Reissert in einer letzthin <sup>4)</sup> erschienenen Publication die Richtigkeit der Auffassung der Herren v. Miller und Rohde für das Phenylhydrazidopropionitril einwandslos zugestanden.

Noch mögen die Beobachtungen, die ich beim Verseifen des Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils gemacht habe, dem experimentellen Theil in Kürze vorausgeschickt werden.

Reissert hatte beim Verseifen grosse Schwierigkeiten. Mit concentrirter wässriger Salzsäure blieb das Nitril nach seinen Angaben selbst bei 14tägigem Stehen der Lösung unverändert <sup>5)</sup>. Beim Verseifen mit alkoholischer Salzsäure erhielt er statt des erwarteten Amids ein Imid <sup>6)</sup>. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure endlich kam er nicht zu der gewünschten Phenylhydrazidoisobutter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 2065.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1456.

<sup>3)</sup> A priori muss man für das Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril die Formel:  $(CH_3)_2 \cdot C \cdot (CN) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  annehmen. Reissert (Ber. XXV, 2705) hält es jedoch mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Bischoff und Mintz über die Anilido- und Toluidoisobuttersäuren (diese Berichte XXV, 2326) für möglich, dass denselben die Formel:  $CH_3 \cdot CH(CN)CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  zukommt.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXV, 2701.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVII, 1459.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XVII, 1460.

säure, sondern zu deren Anhydrid<sup>1)</sup>. Die freie Säure konnte Reissert überhaupt nicht erhalten; dieselbe soll sich vielmehr beim Freiwerden sofort in Wasser und ihr Anhydrid zersetzen.<sup>2)</sup>

Diese von Reissert gefundenen Schwierigkeiten sind nun grösstentheils nicht vorhanden.

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht aus dem Nitril statt der freien Säure allerdings deren Anhydrid, denn die freie Säure geht, wie ich fand, durch concentrirte Schwefelsäure in das Anhydrid über. Dagegen findet ein freiwilliger Zerfall der Säure in Wasser und in Anhydrid, wie ihn Reissert (l. c.) beobachtet haben will, durchaus nicht statt. Die freie Säure ist vielmehr verhältnissmässig beständig und wird ohne Schwierigkeiten erhalten, wenn man die Verseifung mit concentrirter Salzsäure vornimmt und es erscheint unverständlich, dass Reissert diese Verseifung nicht durchzuführen vermochte.

Mit alkoholischer Salzsäure erhielt ich in ganz normaler Weise das Amid und nicht Reissert's Imid von der Formel:



Unverständlich ist allerdings, dass mein Amid den von Reissert für sein Imid angegebenen Schmelzpunkt (117<sup>0</sup>) zeigte, aber die von mir erhaltenen analytischen Zahlen beweisen mit Sicherheit, dass das Amid vorlag. Dem gegenüber weisen die analytischen Resultate Reissert's auf's Unzweideutigste auf seine Imidformel hin. Es besteht also hier ein Widerspruch, den zu lösen mir bisher nicht gelungen ist. Ein Imid konnte ich trotz vieler Bemühungen überhaupt nicht finden.

#### Experimentelles.

Acetonphenylhydrazon. Nach Angaben von E. Fischer<sup>3)</sup> verfahren, gab ich zu 100 g Phenylhydrazin nach und nach soviel käufliches Aceton hinzu, bis die gelbe Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte. Nach der Trennung von dem reichlich abgeschiedenen Wasser mittels Kaliumcarbonat destillirte ich im Vacuum und erhielt so das Hydrazon als eine gelbe, ölige Flüssigkeit.

#### Anlagerung von Blausäure an Acetonhydrazon.

Ich versetzte Acetonhydrazon in ätherischer Lösung mit etwa dem doppelten der berechneten Menge concentrirter Blausäure, liess einen Tag lang stehen und verdunstete dann den Aether und die überschüssige Blausäure. Es schied sich dabei ein Nitril ab, welches aus Aether in schönen, weissen, monoklinen Tafeln krystallisirte, deren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII. 1459.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1460.

<sup>3)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 236, 126.

Ecken an der längeren Achse meist abgestumpft waren. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 70°. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. — Nach seinen physikalischen Eigenschaften ist demnach dieses Nitril als identisch mit dem von Reissert auf anderem Wege erhaltenen Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril zu betrachten.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	Gefunden
H	7.43	7.6 — pCt.
C	68.57	68.4 — „
N	24.00	— 24.16 „

Bequemer erhielt ich das Nitril, wenn ich nach der bei den Schiff'schen Basen im hiesigen Laboratorium angewandten Methode<sup>1)</sup> zu einer Lösung von Phenylhydrazin und concentrirter Blausäure in Aether unter Eiskühlung die berechnete Menge Aceton gab und die Mischung zwei Stunden lang in einer Druckflasche bei allmählichem Anwärmen im Wasserbade bis zum Sieden erhitzte. Die Ausbeute ist dann fast quantitativ.

#### Darstellung des Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils nach Reissert.

Ich arbeitete genau nach der Vorschrift Reissert's<sup>2)</sup> und fand dessen Angaben in jeder Hinsicht bestätigt. Die von ihm für sein Nitril angegebenen Eigenschaften entsprechen auf's Genaueste den Eigenschaften des nach den vorerwähnten Methoden dargestellten Nitrils.

#### Verseifung des Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils mit gasförmiger Salzsäure.

Um zugleich auch durch den Vergleich der Verseifungsproducte Gewissheit über die Identität der Nitrile zu erhalten, löste ich, mich wiederum an die Vorschrift Reissert's<sup>3)</sup> haltend, je 10 g der auf verschiedene Weise erhaltenen Nitrile in je 100 g absolutem Alkohol und leitete unter guter Eiskühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung wurde das zurückbleibende, chokoladenbraune, salzsaure Salz mit Ammoniak zersetzt und der sich abscheidende basische Körper, ein braunes Oel, mit Benzol aufgenommen. Beim Verdunsten der benzolischen Lösung scheidet sich ein gelblich weisser, durch Verunreinigungen besonders auf der Oberfläche schmutzig blaugrün gefärbter Körper ab, welcher durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol als weisses

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 2032.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1454.

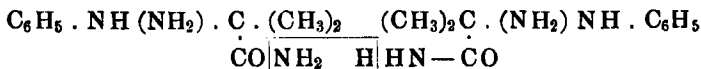
<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1451.

seideglänzendes Pulver vom Schmelzpunkt  $117^{\circ}$  erhalten wird. Die Ausbeute betrug ca. 45 pCt.

Ber. für $C_{10}H_{15}N_3O$	Gefunden	
H 7.7	7.95	— pCt.
C 62.1	62.06	— „
N 21.76	—	22.13 „

Das gleiche Verseifungsproduct gab mein Nitril. Beide schmelzen bei  $117^{\circ}$  und lösen sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Aus Alkohol krystallisiren sie in monoklinen Pyramiden, oder in monoklinen Täfelchen, welche beinahe die Form länglicher Rechtecke besitzen. Durch die Analyse, sowie durch die Ueberführbarkeit in die zugehörige Säure erwies sich der Körper als das Amid der Phenylhydrazidoisobuttersäure.

Reissert hält dieses Verseifungsproduct wie erwähnt für ein Imid, welches sich durch Austritt von einem Molekül Ammoniak aus zwei Molekülen Amid in folgender Weise bilden sollte:



und stützt diese Ansicht mit der beim Einleiten von Salzsäuregas während der Darstellung beobachteten Salmiakausscheidung, welche der theoretischen Menge entsprechen soll. Die Ausscheidung von Salmiak muss ich bei einigen der von mir ausgeführten Versuche bestätigen, doch fand dieselbe nur dann statt, wenn ich mit zu wenig Alkohol und bei zu schlechter Kühlung operirte. Die Ausbeute am Verseifungsproduct war aber dann so gering, dass ich das Experiment für misslungen halten musste.

Verfuhr ich dagegen in der oben angegebenen Weise, so erfolgte keine Salmiakausscheidung und ich erhielt das Amid in guter Ausbeute. Angenommen indess, es hätte sich bei eingetretener Ausscheidung von Salmiak ein Imidkörper gebildet, was theoretisch nicht unmöglich wäre, so könnte derselbe nur in den dabei reichlich aufgetretenen Schmieren oder in den Mutterlaugen zu suchen sein. Aus diesen gewann ich aber mein Verseifungsproduct nicht, ebensowenig wie Reissert seinen Angaben nach das seinige; er muss demnach doch wohl denselben Körper wie ich, nämlich das Amid unter den Händen gehabt haben.

Verseifung des mit Acetonhydrazon hergestellten Nitrils durch concentrirte wässrige Salzsäure.

Reissert giebt an, dass das Nitril mit concentrirter wässriger Salzsäure selbst bei 14tägigem Stehen unverändert bleibe<sup>1)</sup>. Ich fand

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1458.

dagegen, dass die Verseifung glatt vor sich geht, wenn man das Nitril in der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure in der Kälte löst und 10 bis 12 Tage lang stehen lässt. Darauf wird mit etwa dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisirt, worauf das Amid sich als gelblichweisse Masse reichlich abscheidet. Aus Benzol umkrystallisirt, erhält man es, wie das nach der Reissert'schen Methode hergestellte Amid, als seideglänzendes Krystallpulver mit dem Schmelzpunkt  $117^{\circ}$ . Die Ausbeute betrug ca. 80 pCt. Aus Alkohol krystallisirt es wie jenes in monoklinen Pyramiden oder Täfelchen und auch die Analyse stimmt auf das Amid. Beide Körper sind also zweifellos identisch.

Ber. für $C_{10}H_{15}N_3O$		Gefunden	
H	7.7	7.78	— pCt.
C	62.1	62.4	— „
N	21.76	—	21.71 „

Zum Vergleiche wurde auch das auf dem anderen Wege gewonnene Nitril auf diese Weise verseift. Dasselbe lieferte ein ganz gleiches Verseifungsproduct.

#### Phenylhydrazidoisobuttersäure.

Dieselbe ist leicht und in quantitativer Ausbeute zu erhalten, wenn man das Amid in salzsaurer Lösung längere Zeit kocht. Ich löste zu diesem Zwecke je 10 g von dem nach beiden Methoden hergestellten Nitril in der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure, liess so lange stehen, bis die Verseifung zum Amid vollzogen war und dampfte dann die Lösung auf dem Wasserbade ein, bis die Hauptmenge der überschüssigen Säure verjagt war. Das rückständige salzsaure Salz wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit Ammoniak zerlegt, wobei die Phenylhydrazidoisobuttersäure als hellbraune Masse abgeschieden wurde. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol wird dieselbe fast weiss erhalten mit dem Schmelzpunkt bei  $165-166^{\circ}$ . Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in weissen seideglänzenden länglichen monoklinen Täfelchen, ebenso aus Wasser, jedoch wirkt letzteres beim Kochen zersetzend auf sie ein.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$		Gefunden	
H	7.2	7.55	7.51 — pCt.
C	61.85	61.92	61.89 — „
N	14.43	—	— 14.56 „

Das salzsaure Salz der Säure erhält man, wenn man dieselbe in concentrirter Salzsäure löst und die Lösung bis zu einer gewissen Concentration eindampft. Es krystallisirt aus Aether in vierseitigen Pyramiden mit abgestumpfter Spitze und schmilzt bei  $182^{\circ}$ .

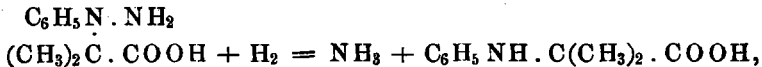
## Anhydrid der Phenylhydrazidoisobuttersäure.

Dasselbe wurde nach der Vorschrift Reissert's erhalten. Ausserdem erhielt ich es aber auch bei der Behandlung der Phenylhydrazidoisobuttersäure mit concentrirter Schwefelsäure. Die Darstellung nach meinem Verfahren geschah in der Art, dass ich die Phenylhydrazidoisobuttersäure in der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure löste, die Lösung einige Tage stehen liess und dieselbe dann nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak mit Aether ausschüttelte. Ich erhielt dann das Anhydrid in weissen durchsichtigen Blättchen.

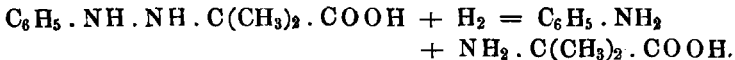
	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$		Gefunden		
H	6.81	9.45 <sup>1)</sup>	8.20	—	— pCt.
C	68.18	68.04	68.62	—	— „
N	15.90	—	—	16.6	16.2 „

## Reduction des Amids.

Reissert stützte seine Auffassung von der Constitution der vorliegenden Körper auf die Resultate, die ihm die Reduction des Imids (Amids) gegeben hatte. War dasselbe asymmetrisch zusammengesetzt, so war die Abspaltung von Ammoniak zu erwarten:



während es bei symmetrischer Constitution sich wie alle Hydrazokörper verhalten und Anilin abspalten musste:



Reissert fand als Spaltungsproducte Anilidoisobuttersäure und Ammoniak<sup>2)</sup> und erklärte somit sein Nitril und dessen Verseifungsproducte für asymmetrisch. Ich wiederholte den Versuch Reissert's, indem ich 5 g Amid während 8 Stunden der Wirkung von nascentem Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure aussetzte. Darnach übersättigte ich den 4. Theil der Lösung mit Natronlauge, worauf ich eine Probe davon zur Prüfung auf Ammoniak erwärmte. Das Auftreten des letzteren konnte deutlich wahrgenommen werden, und soll dasselbe nach Reissert von dem abgespaltenen isolirt stehenden Stickstoffatom herrühren. Da jedoch, wie ich später zeigen werde, bei der Reduction das Amid zur Säure verseift wird, so möchte ich

<sup>1)</sup> Unbegreiflicher Weise fiel der Wasserstoff immer zu hoch aus, aber Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt schliessen jeden Zweifel aus.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1462.

das Auftreten von Ammoniak diesem Prozesse zuschreiben. Die übrige alkalische Lösung wurde zur Prüfung auf Anilin mit Wasserdampf überdestillirt; es war indessen Anilin nicht nachzuweisen. Bei einem zweiten, etwas länger dauernden Reductionsversuch erhielt ich dagegen eine schwache Reaction auf Anilin. Aus den restirenden drei Vierteln der mit Zinn und Salzsäure behandelten Lösung wurde das Zinn mittels Schwefelwasserstoff gefällt und aus dem neutralisirten Filtrate nach dem Eindampfen ein hellbrauner Körper isolirt, welcher nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt  $165^{\circ}$  hatte und durch seine Löslichkeit in Alkalien als Säure und zwar als die Phenylhydrazidoisobuttersäure erkannt wurde, worauf auch die Analysen stimmten. Dieselbe war hier offenbar als Verseifungsproduct des Amids entstanden. Um Spaltungsproducte dieser Säure zu erhalten, wurde bei zwei weiteren Versuchen gleich die Säure der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen, einmal  $9\frac{1}{2}$  Stunden, das andere Mal 12 Stunden lang. Hierbei trat nun reichlich Abspaltung von Anilin ein, welches schon bei der Destillation mit Wasserdampf im Kühlrohr mit dem Auge und am Geruch leicht zu erkennen war. Die Abspaltung von Anilin geht indessen so langsam vor sich, dass ich bei der ersten der beiden letzten Reductionen von 3 g Säure nach dem Ausfällen des Zinns etc. fast 2 g Säure wieder zurück erhielt. Bei der zweiten Reduction betrug indessen die zurückgewonnene Säure bedeutend weniger. Es weisen also die von mir erhaltenen Spaltungsproducte auf die symmetrische Form des Amids hin, während ich Anilidoisobuttersäure nicht finden konnte. Ganz neuerdings hat nun Reissert durch Versuche mit dem Ester der Phenylhydrazidopropionsäure glaubhaft gemacht, dass die Entstehung der Anilidosäure nicht auf einem Reductionsprocess beruht, sondern auf einer Herausspaltung von Ammoniak unter dem Einfluss der concentrirten Salzsäure. Hiernach würde natürlich das Auftreten von Anilidoisobuttersäure bei der Reduction des Amids überhaupt nichts für die unsymmetrische Constitution beweisen. Ausserdem aber möchte ich, ohne die Möglichkeit einer Bildung der Anilidoisobuttersäure bestreiten zu wollen, darauf hinweisen, dass die bisherigen von Reissert gegebenen Daten doch nicht genügen dürften, um ihre Bildung als zweifellos erscheinen zu lassen; es wäre daher wünschenswerth, wenn Reissert eine Analyse nachbringen und auch die Spaltung der Phenylhydrazidoisobuttersäure wiederholen würde.

#### Oxydation der Phenylhydrazidoisobuttersäure mittels Thierkohle.

Beim Kochen der in Natronlauge gelösten Säure mit Thierkohle erhielt ich eine Säure vom Schmelzpunkt  $132^{\circ}$  (ungenau), welche

nicht wie die von W. v. Miller und Rhode<sup>1)</sup> in analoger Weise erhaltene Phenylhydrazinbrenztraubensäure beim Neutralisiren sofort ausfällt, sondern erst durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde. Die Untersuchung derselben steht noch aus.

#### 496. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Notiz gleichen Titels<sup>2)</sup> gab ich an, dass Chinolinjodmethylat und -äthylat, mit Alkalien und Ferricyankalium behandelt, die entsprechenden Chinolone liefern. Seitdem habe ich gefunden, dass die Chinolone auch bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels entstehen, wenn eine concentrirte Lösung der Jodalkylate mit Alkali versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt wird. Das übergehende Wasser enthält ansehnliche Mengen Chinolon gelöst, während das zugleich übergehende scharf riechende Oel hauptsächlich aus Alkylhydrochinolin besteht, das sich wahrscheinlich vom *n*- $\alpha$ -Dihydrochinolin ableitet und dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Dennoch theile ich diese Versuche schon jetzt mit, da sie den Ausgangspunkt einer Betrachtung bilden, welche einerseits eine Erklärung für die Entstehung der Hofmann'schen Basen aus Pyridinjodalkylaten geben, andererseits für die ätherlöslichen sogenannten Chinoliniumbasen eine mit den Ammoniumhydroxyden isomere Formel wahrscheinlich machen.

Die Zersetzung des Chinolinjodmethylates lässt sich durch die Formel

$$2 \text{C}_9\text{H}_7\text{NCH}_3\text{J} + 2 \text{KOH} = \text{C}_9\text{H}_8\text{NCH}_3 + \text{C}_9\text{H}_6\text{ONCH}_3 + 2 \text{JK} + \text{H}_2\text{O}$$

ausdrücken. Vollkommen analog verläuft die Zersetzung des Pyridinjodmethylates:

$$2 \text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3\text{J} + 2 \text{KOH} = \text{C}_5\text{H}_6\text{NCH}_3 + \text{C}_5\text{H}_4\text{ONCH}_3 + 2 \text{JK} + \text{H}_2\text{O}.$$

Pyridinjodmethylat. Methylhydropyridin. *n*-Methylpyridon.

Doch scheint das Pyridon während der Reaction weitere Veränderungen zu erleiden und ist aus dem Destillat nicht in fassbaren Mengen zu isoliren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 2067.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXV, 443.