

lich reichliche Mengen eines braunen Oeles, das als vorläufig unbekanntes Nebenproduct auftritt. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und zur Verdunstung gestellt. Es hinterblieben hierbei im Durchschnitt 13 g einer bräunlichgelben klebrigen Krystallmasse, während die Menge des Oeles am Boden der Flasche nach dem Trocknen etwa 4.5 g wog.

Das klebrige Krystallisat aus der ätherischen Lösung besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Methylcinchonin und dessen Jodmethylat, ausserdem aber sind noch Schmierer beigemischt. Um das Methylcinchonin zu isoliren, erwärmt man das Ganze mit wenig trockenem Aether, wobei das Methylcinchonin und die Schmierer in Lösung gehen, während das Jodmethylat zum Theil zurückbleibt. Was davon in die ätherische Lösung gegangen ist, fällt zum Theil beim Erkalten derselben wieder aus. Das Filtrat hiervon verdunstet und wieder in wenig warmem Aether gelöst, liefert bei öfterer Wiederholung der obigen Procedur endlich ein von Jodmethylat freies Methylcinchonin. Die Schmierer werden durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether entfernt und bleiben in den Mutterlaugen zurück. Die Ausbeute an reinem Methylcinchonin beträgt etwa 7 g. Da die beschriebene Reinigungsmethode aber ziemlich verlustvoll ist, so dürfte die wirklich gebildete Menge von Methylcinchonin erheblich grösser sein. Identificirt wurde das Methylcinchonin durch seinen Schmelzpunkt (74—75°) und seine übrigen Eigenschaften; ausserdem durch Ueberführung in das Jodmethylat¹⁾ und endlich in sein Hydrazon²⁾.

Das weitere Studium dieses Spaltungsproductes aus Cinchonin sowie der aus Chinin u. s. w. erhaltenen ist im Gange.

243. W. v. Miller und J. Plöchl: Die Blausäure ein Reagens auf symmetrische Oxime, Hydrazone und Anilverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

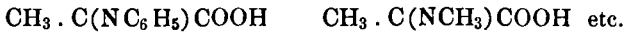
In unserer Abhandlung über »Schiff'sche Basen«³⁾ konnten wir die merkwürdige Thatsache constatiren, dass die Anilverbindungen in Bezug auf ihr Blausäureanlagerungsvermögen sich wesentlich von den Oximen und Hydrazonen unterscheiden, obwohl diesen die nämliche Kohlenstoffstickstoffgruppe mit Doppelbindung eigen ist.

¹⁾ Claus und Müller, diese Berichte 13, 2293.

²⁾ v. Miller und Rohde, diese Berichte 27.

³⁾ Diese Berichte 25, 2020.

Wir fanden, dass die Oxime und Hydrazone mit fetten Alkylen Blausäure anlagern, mit aromatischen dagegen nicht, während von der grossen Zahl der untersuchten Anilverbindungen sowohl der aliphatischen wie aromatischen Reihe Blausäure addirt wurde. Eine Ausnahme hiervon machten die Anhydroverbindungen der Brenztraubensäure mit den Aminen; z. B.:



Wir haben auch die Naphtylbrenztraubensäuren darzustellen versucht, erhielten aber statt deren die respectiv. Naphtocinchoninsäuren¹⁾.

Wir haben seitdem noch weitere Anilverbindungen geprüft, um unsere damals gezogenen Schlüsse zu controliren, und können heute die auf Grund des experimentellen Materials gewonnenen Resultate in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Alle Verbindungen vom Typus $\text{R} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{R}'$, welche Blausäure anlagern, sind in Bezug auf das Stickstoffatom symmetrisch, d. h. die drei Valenzen des Stickstoffs liegen in einer Ebene; man wird deshalb in diesem Falle vergeblich nach Stereoisomeren fahnden.

2. Lagert von zwei isomeren Verbindungen vom obigen Typus die eine Blausäure an, so kann man mit Sicherheit behaupten, dass die andere nicht stereoisomer, sondern entweder structurisomer oder polymer ist.

3. Alle nicht anlagernden, einfach molecularen Verbindungen derselben Art enthalten asymmetrischen Stickstoff.

Wir haben in der erwähnten Mittheilung auch schon darauf hingewiesen, dass bei Anilverbindungen Asymmetrie nur unter ganz besonderen Bedingungen eintreten wird, wenn nämlich die am typischen Kohlenstoff sitzenden Radicale ausgesprochen sauren oder basischen Charakter besitzen. Als Beispiel diente damals die Anilbrenztraubensäure, die sicher asymmetrisch ist, wenn es auch bis jetzt nicht gelungen, den geometrischen Antipoden aufzufinden, vielleicht weil er gar nicht existenzfähig ist.

Eine interessante Erscheinung konnten wir beim Anilacetessigester beobachten. Derselbe addirt Blausäure und geht über in Cyananilidobuttersäureäther. Versucht man diesen Ester zu verseifen, um die freie Cyananilidobuttersäure herzustellen, so zersetzt sich diese spontan in Kohlensäure und Anilidoisobuttersäurenitril.

Um einen der Anilbrenztraubensäure entgegengesetzten Fall heranzuziehen, wenn nämlich am typischen Kohlenstoffatom positive Radicale sitzen, versuchten wir an Triphenylguanidin Blausäure anzulagern. Der Erfolg war unseren Voraussetzungen entsprechend.

¹⁾ D ö b n e r, diese Berichte 27, 352.

Durch die positiven Amidogruppen wird der Stickstoff des Anils asymmetrisch, daher die Indifferenz der Verbindung gegen Blausäure.

Asymmetrisch müssen ferner alle jene Verbindungen gelten, in welchen das Stickstoffatom eine Methingruppe vertritt¹⁾, also die zahlreichen ringförmigen Körper vom Typus des Pyridins, Chinolins, Pyrazols, Thiazols etc. Wir haben auch einzelne hierher gehörige Substanzen, wie Chinolin, Amarin, Lophin, Pyrazolintricarbonsäuremethylester mit Blausäure behandelt und keine Anlagerung wahrgenommen. Es findet wohl meist Lösung unter Salzbildung statt; nach dem Verdunsten der Blausäure bleibt jedoch der betreffende Körper unverändert zurück.

Die übrigen Anilverbindungen der aliphatischen wie aromatischen Reihe, in welchen diese specifisch sauren und basischen Eigenschaften der Kohlenstoffsubstituenten in nicht so ausgeprägter Weise zu Tage treten, lagern sämmtlich Blausäure an. Um so überraschender war daher für uns die von Schall und Paschkowetsky²⁾ vor einiger Zeit gebrachte Mittheilung über die Existenz von Raumisomeren bei Carbodiphenylimid und Carboditolylimid.

In der That existiren, wie schon länger bekannt, Isomere dieser Verbindungen³⁾ und die erwähnten Forscher glaubten nun auf Grund ihrer Untersuchungen annehmen zu müssen, dass man es hier mit stereoisomeren Formen zu thun habe. Das Verhalten dieser Verbindungen und die Annahme von Schall und Paschkowetsky stehen aber in directem Widerspruch mit unseren Anschauungen und forderten daher zu einem genaueren Studium der bei diesen Körpern obwaltenden Verhältnisse auf. Schon der Umstand, dass Laubenheimer⁴⁾ an das frisch bereitete Carbodiphenylimid Blausäure anlagern konnte, musste in uns Zweifel an der Möglichkeit einer Stereoisomerie der beiden Formen erwecken. Auch das niedrig schmelzende Carboditolylimid lagert nach unseren Versuchen leicht Blausäure an. In der That stellte sich durch wiederholte Moleculargewichtsbestimmungen der hochschmelzenden Modification in benzolischer Lösung nach Beckmann's Methode heraus, dass man es hier mit dem dreifachen Molekül zu thun habe. Die Angabe Schall's, dass die Substanz sich in Benzol zu schwer löse, können wir dahin ergänzen, dass es ohne besondere Schwierigkeit gelingt, bei genügend andauerndem Rühren bis zu 1.6 g davon in 100 g Benzol zu lösen.

Diese Verbindungen stehen somit, wie schon Laubenheimer vermuthete, in einem polymeren Verhältniss zu einander, wofür auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften sprechen.

¹⁾ Hantzsch und Werner, diese Berichte 23, 11.

²⁾ Ebenda 25, 2880.

³⁾ Ebenda 7, 10 und 1306.

⁴⁾ Ebenda 13, 2156.

Wir glaubten auf diese Verbindungen deswegen aufmerksam machen zu sollen und die Richtigstellung ihrer Natur darthun zu müssen, weil sie bereits im Jahrbuch der Chemie von Bischoff als stereoisomere Anilkörper Aufnahme gefunden haben.

Was endlich unsere Auffassung derjenigen Oxime und Hydrazone betrifft, welche als symmetrisch constituirt Blausäure anlagern, so sind wir nach dem gegenwärtigen Stand der Dinge umso mehr berechtigt, unsere früheren Ausführungen aufrecht zu halten, als inzwischen auch von Seite anderer Forscher ¹⁾ die Stereoisomerie von Oximen mit fetten Alkylen angezweifelt worden ist, und namentlich die Beckmann'sche Umlagerung nicht als ein Beweis für das Vorhandensein zweier stereoisomerer Formen angesehen werden darf ²⁾, wie dies von Hantzsch für die Ketoxime geschieht.

Die Oxime und Hydrazone mit fetten Alkylen lagern Blausäure an; werden diese Alkyle nun durch den Eintritt irgend eines activen Elements oder Radicals verändert, oder trägt das doppelt gebundene Kohlenstoffatom einen Substituenten mit ausgeprägtem positiven oder negativen Charakter, so hört auch hier die Blausäureanlagerung wie bei den Anilverbindungen auf und das Auftreten von stereoisomeren Formen wird beobachtet, d. h. also die so veränderten Oxime und Hydrazone sind asymmetrisch; als Beispiele hierfür mögen erwähnt werden: die Chlorglyoxime, die Oximätherbernsteinsäuren, die Amidoxime, Hydroxamsäuren, die Osazone.

Charakteristisch und bezeichnend ist das Verhalten der Anilverbindungen, der Oxime, und Hydrazone der Zuckerarten gegen Blausäure. Während die Anilderivate Blausäure leicht zu fixiren vermögen, sind die Oxime und Hydrazone dieser Zuckerarten gegen dieselbe indifferent. Es tritt also hier die Thatsache recht auffallend hervor, welche wir schon in unserer früheren Mittheilung erwähnt haben, dass Asymmetrie bei Oximen und Hydrazonen viel leichter eintritt als bei Anilkörpern. Es genügen hier schon die vielen Hydroxyle des Zuckermoleküls, um das Stickstoffatom asymmetrisch zu gestalten.

Als experimentellen Beleg für die vorhergehenden Auseinandersetzungen wollen wir von den seit unserer letzten Abhandlung von Schülern ausgeführten Arbeiten zunächst zwei folgen lassen.

R. Strauss: Ueber die Anilide und Toluide der Glycosen ³⁾.

Kondensationsproducte der Glycosen mit Anilin und *p*-Toluidin stellte bereits H. Schiff ⁴⁾ dar; er erhielt sie indess nicht krystallisirt, sondern als glasartige, sehr leicht zersetzliche Massen, und er gab

¹⁾ Bourgeois und Dambmann, diese Berichte 26, 2856.

²⁾ Dunston und Dymond, Chem.-Ztg. 17, 563.

³⁾ Inauguraldissertation Basel 1894.

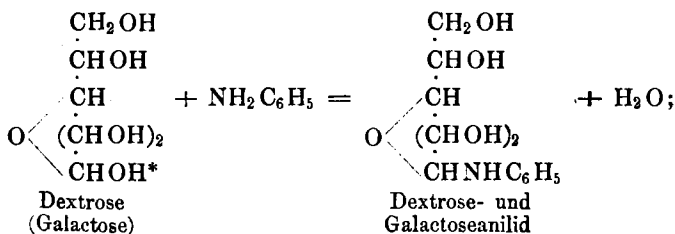
⁴⁾ Ann. d. Chem. 140, 123.

dem Glycosanilid die Formel $C_6H_7 \left\{ \begin{array}{l} N C_6 H_5 \\ (OH)_5 \end{array} \right\}^1$, ohne übrigens hierfür einen Beweis beizubringen. Die kurz darauf von Sachsse²⁾ dargestellten Verbindungen von Milchzucker mit Anilin erwiesen sich nach den Untersuchungen von Sorokin³⁾ als Gemenge von Milchzucker und Lactoseanilid.

Sorokin hat nun auch die Einwirkungsproducte von Anilin und *p*-Toluidin auf die Glycosen von Neuem einer Untersuchung unterworfen und es gelang ihm, durch das Arbeiten in alkoholischen Lösungen, die hierher gehörigen Verbindungen in krystallisirter Form zu erhalten und ihre Eigenschaften an reinen chemischen Individuen zu studiren. Was nun die Bildungsweise und die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so nahm H. Schiff an, dass Bildung und Zusammensetzung den übrigen von ihm dargestellten Kondensationsproducten von Aldehyden mit Anilin entsprächen. Der Aldehydsauerstoff der Glycose träte mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe des betreffenden Amins als Wasser aus unter Neubildung einer tertiären Base mit doppelter Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff.

Diese Ansicht über Bildungsweise und Constitution des Dextroseanilids und der analog zusammengesetzten Körper wird nun von Sorokin nicht getheilt. Unter Zugrundelegung der besonders von Tollens vertheidigten Lactonformel für die Glycosen ist Sorokin der Anschauung, »dass bei der Einwirkung von Anilin das für die Glycosen charakterische Hydroxyl substituirt werde«. Er nimmt an, dass das in nachstehenden Formeln durch * bezeichnete Hydroxyl einen anderen Charakter besitzen müsse wie die übrigen vier Hydroxyle, nämlich einen mehr sauren als alkoholischen, weil es in Verbindung steht mit einem Kohlenstoffatom, das andererseits an lactonartig gebundenem Sauerstoff haftet.

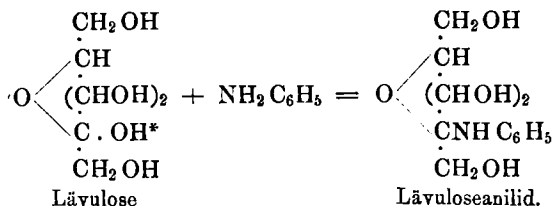
Die Anilide und Toluide der Glycosen entstanden dann in folgender Weise:



¹⁾ Ann. d. Chem. 154, 30.

²⁾ Diese Berichte 4, 834.

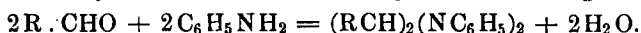
³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 37, 304.



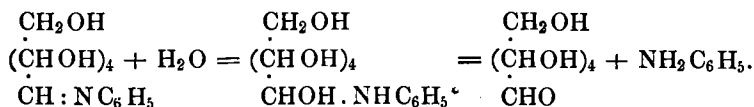
Die Substitution des Lactonsauerstoffs durch die Anilgruppe verwirft Sorokin einerseits, »weil diese Voraussetzung mit einigen Thatsachen hinsichtlich der Wirkung von Anilin auf Lactone¹⁾ nicht übereinstimmt«, andererseits weil sonst die Saccharose, die zwei solche Gruppen enthält, mit zwei Molekülen Anilin reagiren müsste, was nicht der Fall ist. Die Annahme der Lactonformel drängt somit Sorokin dazu, die Substitution des Hydroxyls durch die Anilidogruppe ($\cdot\text{NH C}_6\text{H}_5$) anzunehmen.

Zur Verwerfung der von H. Schiff aufgestellten Formel glaubt sich Sorokin auch noch durch Schiff's eigene Angabe über die Constitution der von ihm dargestellten Basen berechtigt. In seiner Abhandlung bemerkt Sorokin (S. 315):

»Schiff's eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass mit den meisten Aldehyden Anilin nach der folgenden Gleichung reagiret:



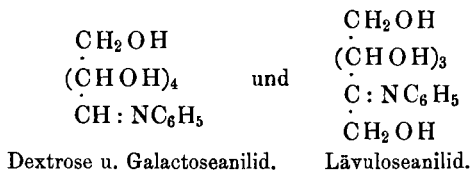
Wenn nun Sorokin Recht hatte, dann dürften diese Basen keine Blausäure anlagern, während im umgekehrten Falle, wenn sie eigentliche Anilverbindungen (Schiff'sche Basen) waren, die in unserem Laboratorium als charakteristisch für solche Basen gefundene Blausäureanlagerung auch hier statthaben musste. Einige von Sorokin bereits angegebene Reactionen deuteten nun thatsächlich auf eine Analogie mit den Schiff'schen Basen hin. Das Dextroseanilid zerfällt, wie die gewöhnlichen Anilverbindungen, mit Säuren in Dextrose und Anilin. Dabei können wir eine in erster Linie sich vollziehende Anlagerung von Wasser und dann eine Spaltung in die Componenten annehmen:



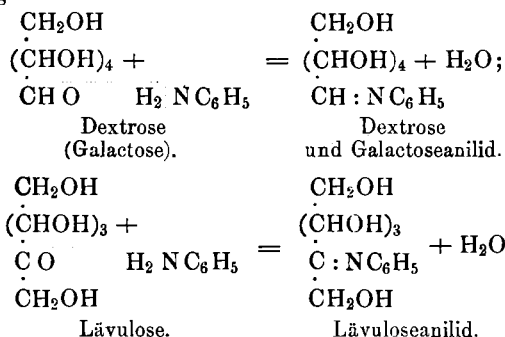
Aus der abgespaltenen Glycose bildet sich dann Lävulinsäure. Bei der Einwirkung von Brom auf Dextroseanilid erhielt Sorokin Glycose und das symmetrische Tribromanilin; beim Anhydroformaldehydanilin, der einfachsten Schiff'schen Base, wurde bei einem Bromanlagerungsversuch ebenfalls das Tribromanilin erhalten. Ich

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 37, 318.

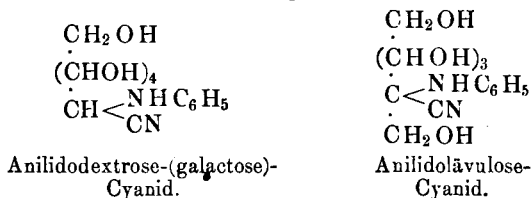
konnte die Anilide und Toluide der verschiedenen Glycosen nach den Methoden von Sorokin krystallisirt erhalten und bis auf einige Schmelzpunktsdifferenzen dessen Angaben bestätigen. Bei der hierauf versuchten Anlagerung von Blausäure an die reinen Verbindungen ergab sich, dass die Anil- und Toluilverbindungen der Glycosen — ebenso wie die gewöhnlichen Anilverbindungen — befähigt sind, die Bestandtheile der Blausäure zu addiren und dabei in beständige Nitrile überzugehen. Sie haben daher eine doppelt gebundene Stickstoffkohlenstoffgruppe und nicht die von Sorokin angegebene Imidformel. Wir müssen ihnen daher folgende Structurformeln zuertheilen:



Bildung:



Die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff wird durch anlagerungsfähige Agentien, wie die Blausäure, gelöst unter Bildung von beständigen Additionsproducten:



I. Darstellung der Blausäureadditionsproducte.

Nachdem die Bildung der Nitrile, sowie der aus diesen Nitrilen weiter dargestellten Verbindungen bei den verschiedenen Glycosen in ganz analoger Weise verläuft, beschränke ich mich hier auf die Anführung der eingeschlagenen Methoden und eine Uebersicht der dargestellten Verbindungen.

Die Herstellung der Cyanide wurde zum Theil durch Einwirkung verdünnter Blausäure auf eine wässrige Lösung des Anilids bei gewöhnlicher Temperatur, zum Theil durch Erwärmen des festen Anilids (bezw. Toluids) mit wässriger Blausäure auf ca. 40° C. in einer Druckflasche oder im geschlossenen Rohr vorgenommen.

Dextroseanilid wurde in Portionen von 15—20 g in soviel warmem Wasser gelöst, dass sich beim Erkalten kein oder nur wenig Anilid ausschied. Sobald die Lösung*Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde sie in einem zu verschliessenden Präparatenglas mit überschüssiger wässriger Blausäure zusammengebracht und an einen kühlen Ort gestellt. Nach wenigen Stunden schieden sich aus der klaren Lösung an den Wänden des Glases nadelförmige Krystalle aus, die zu grossen Drusen sich vereinigten. Ueber Nacht war meist der ganze Inhalt in einen Krystallbrei verwandelt, der nun rasch abgesaugt und mit sehr verdünntem Alkohol nachgewaschen wurde. Die meisten der übrigen Verbindungen, besonders die Toluide, sind in kaltem Wasser schwer löslich, und man erhält nach dieser Methode leicht Gemische von unveränderter Base und Cyanid. Man erwärmt daher besser die Verbindungen in der Druckflasche oder im zugeschmolzenen Rohr mit überschüssiger, wässriger Blausäure. Nach beiden Methoden liessen sich die Nitrile in sehr reiner Form und in guter Ausbeute erhalten. Es sind durchweg gut krystallisirende Verbindungen, die in Wasser und gewöhnlichem Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich leicht löslich, in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform etc. unlöslich sind. Sie zersetzen sich rasch beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Entwicklung von Blausäure. Beim Erwärmen mit Alkalien, sogar schon mit Wasser, tritt Geruch nach Isonitril auf.

1. Anilidodextrosecyanid

wird beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 166—168° C. erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}N_2O_5$.

Procente: C 55.32, H 6.38, N 9.93.

Gef. » » 55.51, » 6.80, » 10.08.

2. Toluidodextrosecyanid,

bildet blumenkohllähnliche Massen und schmilzt bei 128° C.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_5$.

Procente: C 56.75, H 6.75, N 9.45.

Gef. » » 56.50, » 6.98, » 9.66.

3. Anilidogalaktosecyanid

schmilzt (aus Methylalkohol) bei 138° C.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}N_2O_5$.

Procente: C 55.32, H 6.38, N 9.93.

Gef. » » 55.1, » 6.62, » 9.70.

4. Toluidogalaktosecyanid

schmilzt (aus Alkohol) bei 145—146° C.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_5$.

Procente: C 56.75, H 6.75, N 9.45.

Gef. » » 56.50, » 6.90, » 9.28.

5. Anilidolävulosecyanid

schmilzt (aus Alkohol) bei 131° C.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}N_2O_5$.

Procente: C 55.32, H 6.38, N 9.93.

Gef. » » 55.21, » 6.58, » 10.07.

II. *Einwirkung verseifender Agentien auf die Cyanide. — Darstellung der Phenylhydrazide der entsprechenden Säuren.*

Während die Anlagerung von Blausäure an die Anilide und Toluide glatt verlief und eine gute Ausbeute an reinen Producten lieferte, bot die Isolirung eines analysirbaren Verseifungsproductes ungeahnte Schwierigkeiten.

Analog dem von Kiliani bei der Verseifung des Nitrils der Lävulosecarbonsäure¹⁾ angewandten Verfahren brachte ich zuerst 5—10 g des reinen Nitrils mit der doppelten Menge rauchender Salzsäure zusammen. Das Nitril löste sich ziemlich schnell auf und nach mehreren Stunden schieden sich Krystalle von Salmiak aus. Die Lösung, welche eine grüne Farbe angenommen hatte, wurde auf die verschiedenste Weise (Wegnahme der Salzsäure durch Bleicarbonat oder Silberoxyd, Neutralisation durch Ammoniak, Verdampfen zur Trockne und Extraction mit absolutem Alkohol u. s. f.) verarbeitet. Stets wurde zuletzt ein stark sauer reagirender Syrup erhalten, der auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Die wässrige Lösung wirkte auf Silber- und Kupferlösungen stark reducirend ein.

Es wurde nun versucht, unter Verzicht der Isolirung der erwarteten Säure ein Derivat derselben zu bekommen. E. Fischer war es bei derartigen Hydroxysäuren fast durchwegs gelungen, mit Phenylhydrazin schwer lösliche Hydrazide²⁾ zu erhalten, die sich dann durch Barytwasser wieder in Phenylhydrazin und Säure spalten ließen. Nachdem ein Versuch, bei welchem wiederum Salzsäure als Verseifungsmittel angewandt worden war, zu keinem günstigen Resultat führte, wurden die Nitrile mit verdünnter Natronlauge (5 pCt. Natronlauge) verseift. Der intensive Geruch nach Isonitril beim Erwärmen des Nitrils mit Kali- oder Natronlauge liess zuerst dieses Verseifungsmittel als wenig geeignet erscheinen. Es zeigte sich indess, dass bei Anwendung von sehr verdünntem Alkali und in der Kälte fast nur

1) Diese Berichte 19, 1914.

2) Diese Berichte 22, 2728.

Ammoniak auftrat. Wird dann die Lösung des Nitrils in Natronlauge nach einigen Stunden mit Essigsäure angesäuert und mit Phenylhydrazin erwärmt, so scheidet sich nach 10—15 Minuten ein voluminöser Körper ab, dessen Menge sich rasch vermehrt, sodass bald der ganze Inhalt des Schälchens in einen orangeröthen Brei verwandelt ist.

Mit Alkohol verrührt und durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, stellt das Reactionsproduct einen rein weissen Körper dar.

In dieser Weise verlief die Reaction bei allen Nitrilen. Die durch Verseifung derselben gebildete Säure setzt sich, durch die Essigsäure aus ihrem Natronsalz freigemacht, mit dem Phenylhydrazin um und bildet das betreffende Hydrazid. Dem aus dem Anilidodextrosecyanid gebildeten Hydrazid käme demnach folgende Formel zu:



Die Analysenresultate stimmen auch durchwegs auf diese Formeln. Alle diese Hydrazide sind in Wasser unlöslich, zum Theil selbst in kochendem Alkohol schwer löslich. Als Mittel zum Umkrystallisiren konnte mit Erfolg fünfzigprocentige Essigsäure verwendet werden. Sie zeigen alle die von C. Bülow¹⁾ als charakteristisch für Säurehydrazide angegebene Reaction.

Bringt man eine geringe Menge des Hydrazids mit concentrirter reiner Schwefelsäure zusammen und fügt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so entsteht eine rothviolette Färbung.

1. Anilidodextrosecarbonsäure-Phenylhydrazid,
krystallisirt aus Essigsäure in langen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 210° C.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$.

Procente: C 58.31, H 6.40, N 10.74.

Gef. » » 58.30, » 6.52, » 10.87.

2. Toluidodextrosecarbonsäure-Phenylhydrazid,
bildet gestreckte, plattenförmige Kryställchen vom Schmelzpunkt 211 bis 212° C.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_3$.

Procente: C 59.25, H 6.66, N 10.37.

Gef. » » 59.11, » 6.3, » 10.48.

3. Anilidogalaktosecarbonsäure-Phenylhydrazid,
schmilzt bei 203° C.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$.

Procente: C 58.31, H 6.40, N 10.74.

Gef. » » 58.54, » 6.85, » 10.90.

¹⁾ Ann. d. Chem. 236, 195.

4. Toluidogalaktosecarbonsäure-Phenylhydrazid.

Schmelzpunkt 206° C.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{27}N_3O_6$.

Procente: C 59.25, H 6.66, N 10.37.

Gef. » » 59.05, » 6.92, » 10.44.

Es wurde nun weiter — aber leider vergeblich — versucht, diese Hydrazide nach den Angaben von E. Fischer wieder in ihre Componenten zu spalten. 4 g Hydrazid wurden mit 12 g krystallisirtem Baryt und 120 g Wasser 20 Minuten gekocht, die Lösung nach dem Erkalten ausgeäthert, der Ueberschuss von Baryt durch Schwefelsäure weggenommen (bis zur neutralen Reaction) und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wurde in starkem Alkohol gelöst. Aus der Lösung schieden sich langsam kleine Krystallwarzen aus, die sich leicht in warmem Wasser lösten. Die Lösung gab mit Schwefelsäure eine Fällung von Baryumsulfat. 0.2804 g lieferten beim Verbrennen 0.0833 g CO_3Ba , entsprechend 20.4 pCt. Baryum. Die Formel für das Barytsalz der Anilidodextrosecarbonsäure verlangt jedoch nur 18.6 pCt. Baryum. Da nun für die übrigen Elemente durchweg zu niedrige Zahlen gefunden wurden, so lag die Vermuthung nahe, dass bei der Spaltung des Hydrazids nicht nur die Hydrazidogruppe, sondern zum Theil auch die benachbarte Anilidogruppe abgespalten wurde, sodass neben dem erwarteten Barytsalz auch das der Dextrosecarbonsäure vorhanden war, welches 23.3 pCt. Baryum verlangt. Es konnte auch die Anwesenheit von Anilin in der Lösung des Hydrazids in Barythydrat durch die Chlorkalkreaction nachgewiesen werden.

III. Ueber das Verhalten des Oxims, Hydrazons und Osazons der Dextrose zur Blausäure.

Anschliessend an die eben beschriebenen Versuche wurden auch die Verbindungen der Dextrose mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf ihr Verhalten gegen Blausäure geprüft.

Das Dextrosoxim stellte ich nach der jüngst von A. Wohl¹⁾ angegebenen Methode dar. Es zeigte den angegebenen Schmelzpunkt von 137° C.

Bringt man dieses Oxim mit absoluter Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so tritt auch nach längerer Zeit nicht die geringste Veränderung ein. Auch durch Erwärmen mit Blausäure im geschlossenen Rohr auf 40° kann keine Veränderung des Oxims hervorgerufen werden. Der Körper schmilzt nach wie vor bei 137° C.

Das Hydrazon und Osazon der Dextrose stellte ich nach E. Fischer²⁾ dar und behandelte sie in gleicher Weise wie das Dextrosoxim. Auch

¹⁾ Diese Berichte 26, 730.²⁾ Diese Berichte 20, 824 und 17, 579.

hier konnte auf keine Weise an diesen Verbindungen eine Veränderung bemerkt werden.

Es ergibt sich daher die in der Einleitung erwähnte Thatsache, dass die Häufung der Hydroxyle im Dextrose-molekül zwar nicht bei der Anilverbindung, wohl aber beim Hydrazon, Osazon und Oxim die Blausäureanlagerung verhindert.

Gustav Münch: Condensation von Aldol und Anilin.

Die Veranlassung zur Untersuchung der Schiff'schen Basen war die von W. v. Miller und J. Plöchl im Aldehydgrün angenommene Aldolanilinhydrogruppe, welcher eine doppelt gebundene Kohlenstoffstickstoffgruppe eigen war und deren Anlagerungsfähigkeit für SH_2 die Bildung des Aldehydgrüns ermöglichte. Es war daher das Nächstliegende von den Anilverbindungen, zuerst das Aldolanilincondensationsproduct auf seine Anlagerungsfähigkeit zu prüfen. Hierbei ergaben sich aber durch das auch beim Aldehydgrün constatirte mangelhafte Krystallisationsvermögen der entstehenden Verbindungen solche Schwierigkeiten, dass diese zuerst ins Auge gefasste Untersuchung durch die einer ganzen Reihe anderer Anilverbindungen überholt wurde. Das soll nun nachgeholt werden:

Condensation von Aldol und Anilin.

Frisch fractionirtes Anilin wurde in Aether gelöst und die moleculare Menge Aldol ebenfalls in ätherischer Lösung unter Kühlung langsam zutropfen gelassen. Die Lösung ist anfangs fast farblos, erst nach einigen Tagen wird sie gelb. Die Wasserabscheidung tritt in der Kälte allmählich ein, rascher bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Die vom Wasser getrennte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des letzteren das Aldolanilin als ein schwach rothgelb gefärbtes Oel, das beim Stehen immer dunkler und zäher wird, aber nicht krystallisirt.

Das so dargestellte Product lagert Blausäure an. Mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, liefert es Chinaldin. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht Benzanilin.

Um das Reactionsproduct zu reinigen, wurde es in Alkohol gelöst, die Lösung in kleinen Mengen in Wasser von niederer Temperatur gegossen, worauf sich ein weisser, amorpher Körper sehr fein vertheilt ausschied. Durch heftiges Schütteln tritt ein Zusammenballen des Niederschlages ein und derselbe lässt sich nun leicht abfiltriren.

Der Niederschlag färbt sich beim Trocknen erst gelb, dann braun. Er wurde zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, dann im Liebig'schen Trockenrohr bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

So gereinigt zeigte die Substanz einen Schmp. von 73—75°. Um ein analysirbares Product zu erhalten, wurde in absolutem Aether gelöst, die Lösung mit trockenem Petroleumäther versetzt, worauf eine Fällung von harzigen Producten erfolgte, hierauf filtrirt und der Aether im Vacuum über Schwefelsäure entfernt. Es hinterblieb ein röthlich gefärbtes Oel, das allmählich in eine sehr zähe, amorphe Masse übergieng und schliesslich zu einem bräunlichen, durchsichtigen Glase erstarrte.

Die Analyse des so gereinigten Productes ergab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO$.

Procente: C 73.62, H 7.81, N 8.58.

Gef. » » 73.44, » 8.13, » 8.26.

Es liegt somit die tertiäre Base vor von der Formel:



Anlagerung von Blausäure.

Aldolanilin in Aether gelöst, unter Kühlung mit Blausäure versetzt, gab ein ziemlich dunkel gefärbtes Reactionsproduct. Nach dem Verjagen des Aethers und der überschüssigen Blausäure bleibt ein dunkles Oel zurück, das beim Erhitzen im Proberöhrchen lebhaft Blausäure entwickelt. Das erhaltene Nitril ist indess nicht rein, es enthält noch grössere Mengen unveränderten Aldolanilins.

Am besten gelingt die Darstellung des Nitrils in statu nascendi.

Anilin in Aether gelöst wird mit überschüssiger Blausäure versetzt und die ätherische Lösung des Aldols unter Kühlung zutropfen gelassen. Es wird dann noch einige Tage stehen gelassen und der Aether und die überschüssige Blausäure durch einen kräftigen Luftstrom verjagt. Das Nitril resultirt hier in vorzüglicher Ausbeute als dickes, grüngelbes Oel, das löslich ist in Alkohol, Aether, Benzol, dagegen unlöslich in Wasser.

Zur Reinigung wurde es wiederholt mit Wasser gewaschen, dann im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm. Fest wurde es nicht.

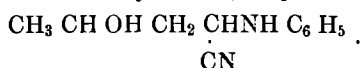
Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O$.

Procente: C 69.47, H 7.36, N 14.67.

Gef. » » 68.84, » 7.66, » 15.51, 15.07.

Hier liegt also das α -Phenylamido- γ -Oxyvaleriansäurenitril vor.



Verseifung des Nitrils.

Das in statu nascendi hergestellte Nitril wurde in der fünffachen Menge trockenen Aethers gelöst und in die Lösung ein langsamer

Strom trockener Salzsäure geleitet, worauf sich alsbald salzsaures Nitril als amorphe, äusserst zähe, schmierige Masse ausschied. Sobald die Lösung mit Salzsäure gesättigt war, wurde der Aether abgegossen, das salzsaure Nitril nochmals mit Aether nachgewaschen und sodann tropfenweise mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis es zu einer festen Masse erstarrte.

Durch weiteren Zusatz von concentrirter Salzsäure und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur erhält man eine gelb gefärbte, krystallinische Masse, in der sich unter dem Mikroskop deutlich Krystalle von Salmiak wahrnehmen liessen.

Auf Thonteller gestrichen wird das Product fast rein weiss. Von der trockenen Substanz löste sich ein beträchtlicher Theil in Wasser, der nicht gelöste Theil ballte sich beim Schütteln zu Klumpen zusammen.

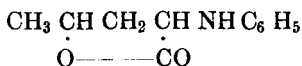
Von demselben wurde nun abfiltrirt und die Lösung tropfenweise mit Ammoniak versetzt, wobei ein weisser, krystallinischer Niederschlag entstand, welcher abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen wurde, bis das Waschwasser mit salpetersaurem Silber keine Reaction auf Salzsäure mehr gab. Beim Auswaschen ging wieder ein Theil des Niederschlags in Lösung. Der ausgewaschene Niederschlag wird beim Trocknen allmählich etwas gelblich, verändert sich aber dann nicht mehr. Die trockene Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 59° , ist in Aether, Alkohol, Benzol verdünnter Salzsäure leicht löslich und geht beim Erwärmen mit Wasser in eine ölige Masse über, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Aus Aether krystallisirt dieselbe in Nadeln. Beim Erwärmen über den Schmelzpunkt tritt tiefgende Zersetzung ein, wobei sich der Geruch nach Isonitril bemerkbar macht.

Analyse: Ber. $C_{11}H_{13}O_2N$.

Procente: C 69.11, H 6.74, N 7.33.

Gef. » » 69.09, » 7.08, » 7.64.

Analyse und Verhalten der Substanz gegen Natronlauge weisen darauf hin, dass hier das Lacton der α -Phenylamido- γ -oxyvaleriansäure vorliegt.



Ueberführung des Lactons in die entsprechende Säure.

5 g Lacton wurden in einem Stöpselglase mit 40 ccm 20procentiger Natronlauge übergossen. Nach 6 Stunden war, ausser einer geringen Menge von harzigen Bestandtheilen, alles gelöst. Durch Verdünnen mit Wasser und vorsichtigen Zusatz von Essigsäure findet noch weitere Harzabscheidung statt. Das Filtrat hiervon wurde nunmehr mit concentrirter Essigsäure neutralisirt.

Es schieden sich aus der schwach braun gefärbten Lösung erst vereinzelt — auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure reichlicher — kleine warzenförmige Krystalle aus. Nach zwei Tagen war die Ausscheidung beendet. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thonteller getrocknet.

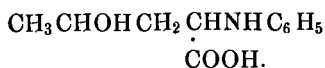
Die Substanz löst sich äusserst schwer in Wasser, leicht in kohlsaurem Natron und reagirt stark sauer. Sie bleibt beim Liegen an der Luft unverändert und schmilzt unter Zersetzung bei 143°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO_3$.

Procente: C 63.15, H 7.17, N 6.69.

Gef. » » 63.04, » 7.45, » 6.87.

Es liegt also hier die α -Phenylamido- γ -Oxyvaleriansäure vor.

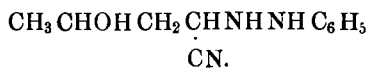


Condensation von Aldol und Phenylhydrazin.

Aldol und Phenylhydrazin wurden in Aether gelöst in molecularen Mengen zusammengebracht, wobei eine geringe Temperaturerhöhung eintrat. Wasserabscheidung erfolgte erst bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Verjagen des Aethers blieb ein röthlich gefärbtes Oel, das bis jetzt weder krystallisirt noch fest erhalten werden konnte. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Petroleumäther.

Darstellung des Nitrils.

Phenylhydrazin wurde mit überschüssiger Blausäure versetzt und Aldol in Aether gelöst zutropfen gelassen. Nach zwei Tagen wird die Lösung in eine Schale gegossen, die überschüssige Blausäure und der Aether durch einen kräftigen Luftstrom verjagt und so ein grünlich gefärbtes dickes Oel erhalten, das beim Erhitzen im Proberröhrchen lebhaft Blausäure entwickelte. Bis jetzt konnte dasselbe nicht krystallisirt erhalten werden. Es ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser. Ein zur Analyse brauchbares Product herzustellen, wollte mir nicht gelingen. Die Verseifung bestätigte indess die Annahme, dass das gesuchte Nitril vorliegt von der Form



Verseifung des Nitrils.

Bringt man das Nitril mit wenig concentrirter Salzsäure zusammen, so löst es sich vollständig auf, nach einiger Zeit tritt Salmiakabscheidung ein und verdünnt man nun mit Wasser, so findet eine bedeutende Harzabscheidung statt. Die klare Lösung wird abgegossen und einige Tage stehen gelassen, dann von einem etwa entstehenden Niederschlag filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Es wurde auf diese Weise eine geringe Menge eines aus Aether in Krusten krystal-

lisirenden Körpers erhalten, doch ist die Ausbeute an demselben eine äusserst geringe.

Eine bessere Ausbeute erhielt ich auf folgende Weise:

Das salzsaure Salz des Nitrils wird mit concentrirter Salzsäure angerührt, bis es zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt und dann noch etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt. Nach zwei bis drei Stunden ist die Verseifung vollendet. Das Reactionsproduct wird nun mit Wasser versetzt, worin es sich fast vollständig löst, nur geringe Mengen harzartiger Bestandtheile scheiden sich aus, von denen abfiltrirt und dann die klare Lösung mit Aether ausgeschüttelt wird. Zuerst nimmt der Aether eine ölige Masse auf, welche bis jetzt nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; ist dieselbe zum grössten Theil aus der Lösung entfernt, so erhält man durch weiteres Ausschütteln mit Aether ein weisses, bei schnellem Verdunsten des Aethers in Krusten, bei langsamem Verdunsten in glänzenden Blättchen krystallisirendes Product, das durch wiederholtes Umkrystallisiren und vorsichtiges Waschen mit Aether gereinigt werden kann. Das Product, welches anfangs rein weiss ist, färbt sich bald grüngelb und schmilzt bei 113°. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 64.07, H 6.79, N 13.59.

Gef. » » 63.90, » 7.23, » 13.77.

Da das Product keine saure Reaction zeigt, auch in Natronlauge sich schwer löst, so ist man berechtigt anzunehmen, dass auch hier ein Lacton vorliegt von der Formel $CH_3\overset{\cdot}{C}HCH_2\overset{\cdot}{C}HNHNC_6H_5$.



Die Ueberführung in Säure wollte bis jetzt nicht gelingen.

244. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber stereoisomere Anilverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. k. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Wenn schon die Zahl der stereoisomeren Oxime und Hydrazone eine beschränkte ist, so darf man sich nicht wundern, dass es trotz eifrigsten Suchens von Seite der verschiedensten Forscher bisher nicht gelungen ist, stereoisomere Formen von Anilverbindungen, deren Existenz an noch subtilere Bedingungen geknüpft ist, aufzufinden. Wie aus der vorstehenden Mittheilung ersichtlich ist, wird Asymmetrie bei Anhydrobasen der gewöhnlichen Amine nur dann eintreten, wenn die