

der Reductionsflüssigkeit ein weisser, krystallinischer Körper, der sich in Wasser sehr leicht löst und aus der wässrigen Lösung mit Kupferacetat gefällt wurde; die Analyse des Kupfersalzes weist auf die Formel $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{COO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ hin:

0.3632 g Sbst.: 0.0900 g CuO.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 20.07. Gef. Cu 19.81.

339. G. Schroeter und Carl Kirnberger: Ueber das α -Anilidobrenzweinstersäurenitril und seine Umwandlungsproducte.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. Mai 1902.)

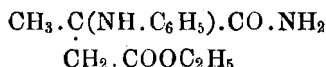
Die Angaben, die sich in der Literatur über diesen Gegenstand finden, sind nicht übereinstimmend. Schiller-Wechsler¹⁾ hat das α -Anilidobrenzweinäthylestersäurenitril durch Einwirkung von Anilin auf das Blausäureadditionsproduct von Acetessigester erhalten und mittels concentrirter Schwefelsäure in ein Estersäureamid vom Schmp. 125^o und ein Imid vom Schmp. 150^o umgewandelt; Strauss²⁾ erhielt durch Addition von Blausäure an den sogenannten β -Anilidocrotensäureester (Anilacetessigester) ein Nitril, das mit concentrirter Schwefelsäure ein Estersäureamid vom Schmp. 163^o ergab, also von dem Schiller-Wechsler'schen Amid verschieden sein musste. Damit musste aber auch eine Verschiedenheit der Nitrile vorausgesetzt werden, welche aus Acetessigester mit Blausäure und Anilin bei verschiedener Reihenfolge der Einwirkung der Reagentien erhalten werden. Da wir durch Beobachtungen über die Salzbildung und die doppelte Umsetzung der Salze des sogenannten β -Anilidocrotensäureesters³⁾ zu Speculationen über die Constitution dieses Körpers geführt wurden, haben wir die vorliegende Frage durch eine vergleichende Untersuchung aufgeklärt. Es ergab sich folgender Sachverhalt:

Verfährt man zur Darstellung des Nitrils nach Schiller-Wechsler und löst das Nitril, unter sorgfältiger Vermeidung spontaner Erwärmung, in concentrirter Schwefelsäure auf, so erhält man durch vorsichtiges Ausfällen der schwefelsauren Lösung α -Anilidobrenzweinäthylestersäureamid, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus trockenem Benzol constant bei 109^o schmilzt — also 16^o niedriger als Schiller-Wechsler angiebt —, in der Hauptsache aber die von

¹⁾ Diese Berichte 18, 1037 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 25, 2068 [1892].

³⁾ Vergl. Kirnberger, Inaugural-Dissertation, Bonn 1902.

Schiller-Wechsler angegebenen Eigenschaften zeigt. Die Analyse bestätigt die Formel:



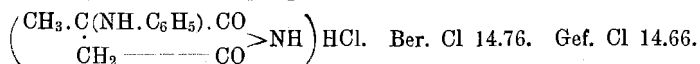
0.2959 g Sbst.: 0.6780 g CO₂, 0.1911 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₃N₂. Ber. C 62.40, H 7.20.

Gef. » 62.45, » 7.17.

Erwärmt man dieses Esteramid mit concentrirten Mineralsäuren, oder krystallisirt man es häufig aus Wasser und Alkohol um, so geht es in das α -Anilidobrenzweinsäureimid über, das zwar ebenfalls in vielen seiner Eigenschaften mit der von Schiller-Wechsler unter diesem Namen beschriebenen Substanz übereinstimmt, aber in ganz reinem Zustande erst bei 167° — also 17° höher als Schiller-Wechsler für das Imid angiebt — schmilzt und ein wohlkrystallisiertes Chlorhydrat bildet:

0.2191 g Sbst.: 0.1295 g AgCl.



Bereitet man das Nitril nach Strauss durch Auflösen von β -Anilidocrotonsäureester in absoluter Blausäure u. s. w. und behandelt dieses Nitril unter den gleichen Vorsichtsmaassregeln wie oben mit concentrirter Schwefelsäure, so resultirt ein Amid von ganz denselben Eigenschaften wie das oben beschriebene, was wiederum auch durch Analysen erhärtet wurde:

0.3116 g Sbst.: 0.7157 g CO₂, 0.1994 g H₂O. — 0.2654 g Sbst.: 0.6089 g CO₂, 0.1693 g H₂O. — 0.2984 g Sbst.: 29.1 ccm N (12°, 755 mm).

C₁₃H₁₈O₃N₂. Ber. C 62.40, H 7.20, N 11.20.

Gef. » 62.65 62.58, » 7.11, 7.10, » 11.54.

Vermeidet man indessen beim Eintragen des Nitrils in die Schwefelsäure und beim nachherigen Ausfällen spontane Erwärmung nicht, und krystallisirt man überdies die ausgefällte Substanz statt aus trockenem Benzol aus wässrigem Alkohol um, so wird statt des bei 109° schmelzenden Esteramids, das bei 163° beziehungsweise in ganz reinem Zustande bei 167° schmelzende Imid erhalten, welches aus dem intermediär gebildeten Esteramid durch Alkoholabspaltung entstanden und identisch ist mit dem auf ersterem Wege erhaltenen α -Anilidobrenzweininimid. Auch dieses Imid haben wir analysirt:

0.2475 g Sbst.: 0.5855 g CO₂, 0.1328 g H₂O. — 0.2732 g Sbst.: 0.6459 g CO₂, 0.1878 g H₂O. — 0.2454 g Sbst.: 29.9 ccm N (16°, 751 mm).

C₁₁H₁₂O₂N₂. Ber. C 64.72, H 5.88, N 13.72.

Gef. » 64.52, 64.48, » 5.97, 6.01, » 13.91.

Das α -Anilidobrenzweinsäureimid und nicht das Esteramid hat also offenbar Strauss unter Händen gehabt, und da Strauss l. c. nur eine Stickstoffbestimmung von seinem vermeintlichen Amide ($C_{13}H_{18}O_3N_2$: Ber. N 11.2. Gef. N 11.8) angegeben hat, liegt hier jedenfalls ein Irrthum vor. Es war uns dies sogleich wahrscheinlich, als wir fanden, dass auch das Cyanhydrin des β -Anilidocrotonsäuremethylesters das bei 163° schmelzende vermeintliche Aethylsteramid von Strauss ergab, während hier doch bei einfacher Hydratation ein Methylsteramid hätte entstehen müssen. Indessen wurden wir in unseren Schlussfolgerungen zunächst dadurch beirrt, dass zwischen dem auf letzterem Wege und dem nach Schiller-Wechsler's Methode dargestellten Imid immer noch eine Schmelzpunktdifferenz von 13° bzw. sogar 17° bestand. Auch beschreibt Schiller-Wechsler das Chlorhydrat seines Anilidobrenzweininimids als nicht krystallisirbaren Syrup, während wir dieses Salz (vergl. oben) aus concentrirter Salzsäure in ausgebildeten Nadeln leicht krystallisirt erhalten konnten. Der experimentelle Vergleich der auf beiden Wegen erhaltenen Substanzreihen ergab aber ihre vollkommene Identität. Das Acetylderivat und die Nitrosoverbindung des von uns dargestellten Imids haben die von Schiller-Wechsler beschriebenen Eigenschaften, auch verlief die Verseifung des Imids zur Anilidobrenzweinsäure ganz nach den Angaben der Literatur. Es sind daher sowohl die Strauss'schen als die Schiller-Wechsler'schen Angaben in dem obigen Sinne zu corrigiren. Die starken Schmelzpunktdifferenzen lassen sich zum Theil aus dem Umstande erklären, dass der Schmelzpunkt des α -Amids leicht zu hoch gefunden wird, wenn theilweise bereits eine β -Umwandlung in das Imid stattgefunden hat, während andererseits das Imid, wenn es noch Amid enthält, einen zu niedrigen Schmelzpunkt zeigen wird.

Was die Constitution des sogenannten β -Anilidocrotonsäureesters anlangt, so sind wir mit v. Miller und Plöchl¹⁾ der Ansicht, dass das den Schiff'schen Basen analoge Verhalten dieses Körpers gegen Blausäure die Formel $CH_3.C(:N.C_6H_5).CH_2.COO.C_2H_5$ und damit die Bezeichnung Anilacetessigester als die richtigere erscheinen lässt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2068 Anm. [1892].