

340. G. Schroeter und Carl Kirnberger: Ueber das β -Anilidotricarballyldiäthylestersäurenitril und seine Umwandlungsproducte.

[Kurze Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 27. Mai 1902.)

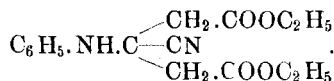
Wie aus unserer vorstehenden Arbeit hervorgeht, zeigt das aus dem Cyanhydrin des Anilacetessigesters durch Wasseraufnahme entstehende Anilidobrenzweinsteinsäureamid eine solche Neigung zur Alkoholabspaltung, dass man sehr leicht über dieses Amid hinausarbeitend zum Anilidobrenzweininimid gelangt. Es schien uns von Interesse, zu prüfen, wie sich das analog, aber symmetrischer gebaute Cyanhydrin des Anilacetondicarbonsäureesters in dieser Beziehung verhalten würde, eine Untersuchung, die zudem eine Erweiterung unserer Kenntniss der gemischten Carboxylderivate dreibasischer Säuren versprach, welches Capitel bisher nur sehr unvollkommen durchforscht ist.

Abgesehen von einer kurzen Angabe in einer Patentschrift der Höchster Farbwerke¹⁾, findet sich die erste Notiz über die Einwirkung von Anilin auf Acetondicarbonsäureester in einer Arbeit von Emery²⁾ aus dem hiesigen Institut. Emery hat das unter Wasserabspaltung entstehende Anil nicht rein dargestellt, sondern nur ein Zersetzungsproduct analysirt, das beim Erhitzen entsteht. Neuerdings aber haben Besthorn und Garben³⁾ den von ihnen β -Phenylamidogluconsäureester genannten Anilacetondicarbonsäureester in krystallinischem Zustande erhalten.

Dieser Anilacetondicarbonsäureäthylester,



verhielt sich gegen absolute Blausäure wie der Anilacetessigester. Lässt man die Auflösung der Krystalle in absoluter Blausäure zwei Tage stehen, so hinterbleibt nach dem Verdunsten der überschüssigen Blausäure ein Oel, das in der Kältemischung allmählich erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther erhielt man Krystalle vom Schmp. 29°. Diese sind das Cyanhydrin des Anilacetondicarbonsäureesters oder β -Anilidotricarballyl- α, α' -diäthylester- β -säurenitril:



0.3143 g Sbst.: 0.7280 g CO₂, 0.1912 g H₂O. — 0.3363 g Sbst.: 0.7782 g CO₂, 0.2060 H₂O. — 0.3302 g Sbst.: 25 ccm N (13°, 753 mm).

C₁₆H₂₀N₂O₄. Ber. C 63.16, H 6.58, N 9.21.

Gef. » 63.16, 63.12, » 6.76, 6.81, » 9.14.

¹⁾ Diese Berichte 18, Ref. 469 [1885]. ²⁾ ibid. 23, 3764 [1890].

³⁾ Diese Berichte 33, 3442 [1900].

Das Nitril ist in concentrirter Salzsäure unverändert löslich; trägt man es jedoch in das 4–5-fache Gewicht gut gekühlter, concentrirter Schwefelsäure ein und lässt die Auflösung nach einigen Minuten in kaltes Wasser eintropfen, so krystallisirt ein bei 122° schmelzender Körper heraus, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen Krystallen mit dem Schmp. 126° erhalten wird. Dies ist das β -Anilidotricarballyldiäthylestersäureamid (Formel s. unten).

0.2402 g Sbst.: 0.5241 g CO₂, 0.1433 g H₂O. — 0.3292 g Sbst.: 25.4 ccm N (15°, 747 mm).

C₁₆H₂₂N₂O₅. Ber. C 59.63, H 6.83, N 8.69.

Gef. » 59.54, » 6.63, » 8.85.

Lässt man die Auflösung des Nitrils oder die des Amids in concentrirter Schwefelsäure einige Stunden stehen, so erhält man durch Fällen mit Wasser ein Krystallpulver, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 167° schmilzt und das Imid der β -Anilidotricarballyl-
CH₂.COOC₂H₅

α -äthylester- α' , β -disäure: C₆H₅.NH.C $\begin{array}{l} \text{--- CO} \\ \text{--- CH}_2\text{--- CO} \end{array}$ > NH, ist.

0.2852 g Sbst.: 0.6359 g CO₂, 0.1527 g H₂O. — 0.3052 g Sbst.: 26.2 ccm N (9°, 753 mm).

C₁₄H₁₆N₂O₄. Ber. C 60.87, H 5.80, N 10.14.

Gef. » 60.79, » 5.94, » 10.23.

Die Ausbeute an Amid sowohl, als an Imid beträgt mindestens 95 pCt. der Theorie. Beide Substanzen sind nur in concentrirten Säuren löslich; bei dem Imid überwiegen die sauren Eigenschaften die basischen, sodass eine wässrige Lösung des Imids sauer reagirt.

Kocht man das Imid oder das Amid mit Acetylchlorid, so erhält man ein Acetylderivat des Imids: Acetanilidotricarballyläthylesterimid, C₆H₅.N(COCH₃).C $\begin{array}{l} \text{--- CH}_2\text{.COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{--- CO.NH} \\ \text{--- CH}_2\text{.CO} \end{array}$. Schmp. 178°, nach

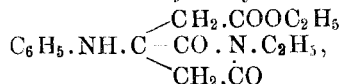
Umkrystallisiren aus Alkohol; löst sich spielend in Ammoniak, Soda und Natronlauge.

0.3336 g Sbst.: 0.7376 g CO₂, 0.1703 g H₂O. — 0.3529 g Sbst.: 27.2 ccm N (14°, 752 mm).

C₁₆H₁₈N₂O₅. Ber. C 60.38, H 5.66, N 8.80.

Gef. » 60.29, » 5.66, » 8.94.

Kocht man eine alkoholische Lösung des Imids oder Amids mit Jodäthyl unter allmählichem Zufügen der äquimolekularen Menge Natrium in alkoholischer Lösung, so erhält man ein Aethylderivat des Imids: β -Anilidotricarballyläthylesteräthylimid,



das aus alkoholischer Lösung in prachtvollen, grossen Krystallen vom

Schmp. 68° erscheint. Da es weder in Ammoniak, noch in Natronlauge löslich ist, muss das Wasserstoffatom der Säureimidgruppe ersetzt sein.

0.3132 g Sbst.: 0.7233 g CO₂, 0.1833 g H₂O. — 0.2382 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 748 mm).

C₁₆H₂₀N₂O₄. Ber. C 63.16, H 6.58, N 9.21.

Gef. » 62.98, » 6.50, » 9.43.

Bei der Umwandlung des Amids in das acetylierte und in das äthylirte Product muss demnach in erster Phase Ueberführung in das Imid angenommen werden.

Eigenartig ist die Einwirkung fixer Alkalien auf das Amid sowohl, als auf das Imid: Versetzt man die alkoholischen Lösungen dieser Körper mit 2 Atomen Natrium in alkoholischer Lösung, so erhält man in beiden Fällen nach einigen Secunden einen weissen Niederschlag, der die Substanzen in Form eines Dinatriumsalzes der

Formel: C₆H₅.NH.C $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2.\text{COONa} \\ \text{--- CO . N.Na} \\ \diagdown \text{CH}_2.\text{CO} \end{matrix}$, enthält.

Natriumsalz aus Amid: 0.3892 g Sbst.: 0.1880 g SO₄Na₂. — Natriumsalz aus Imid: 0.5199 g Sbst.: 0.2479 g SO₄Na₂.

C₁₂H₁₀O₄N₂Na₂. Ber. Na 15.75. Gef. Na 15.63, 15.64.

Das Salz ist sehr hygroskopisch und in Wasser spielend löslich, unlöslich in Alkohol; die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

Von wässrigem Ammoniak werden das Amid sowohl als das Imid, Letzteres leichter als Ersteres, aufgenommen und aus diesen Lösungen mit Säuren grösstentheils unverändert wieder ausgefällt. Löst man dagegen das Amid oder Imid in nicht zuviel überschüssiger Natronlauge, wozu nur bei Ersterem gelindes Erwärmen erforderlich ist, so erhält man bei vorsichtigem Ausfällen mit Salzsäure in beiden Fällen dieselbe Imidosäure,

C₆H₅.NH.C $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2.\text{COOH} \\ \text{--- CO . NH} \\ \diagdown \text{CH}_2.\text{CO} \end{matrix}$,

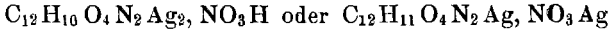
welche auch aus den Auflösungen des oben beschriebenen Dinatriumsalzes mit Säuren erhalten wird. Dieses β-Anilidotricarballylsäureimid fällt meist zunächst ölig aus und erstarrt erst allmählich undeutlich krystallinisch. Es schmilzt auch nach dem Umkrystallisiren aus Wasser sehr unscharf, indem es bei 57° zu sintern anfängt, während die letzten Partikelchen meist erst gegen 100° ganz geschmolzen sind. Die unter vermindertem Druck bei 80—90° getrocknete Substanz wurde analysirt:

0.3251 g Sbst.: 0.6888 g CO₂, 0.1455 g H₂O. — 0.2611 g Sbst.: 24.5 ccm N (9°, 756 mm).

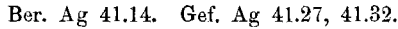
C₁₂H₁₂O₄N₂. Ber. C 58.06, H 4.84, N 11.29.

Gef. » 57.76, » 4.94, » 11.22,

Durch Fällen der Lösung des Dinatriumsalzes oder der Lösungen, die man aus dem Diesteramid oder Esterimid mit Baryt erhält, mit Silbernitrat scheidet sich ein Silbersalz der Imidsäure von der Formel

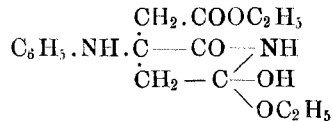


als weisser, ziemlich beständiger Niederschlag ab:



Die weitere Verseifung der Imidsäure zur Anilidotricarballylsäure selber scheint grosse Schwierigkeiten zu haben. Zwar entweicht bei längerem Kochen mit Natronlauge etwas Ammoniak, und man erhält hernach aus den Lösungen eine Fällung von Silbersalzen, die jedoch nicht constant zusammengesetzt sind und nach dem Entsilbern mit Schwefelwasserstoff unerquickliche, gefärbte Substanzen hinterlassen.

Das bemerkenswertheste Ergebniss dieser Untersuchung ist die Beobachtung, dass das β -Anilidotricarballyldiäthylesteramid trotz seines anscheinend symmetrischen Baues mit grösster Leichtigkeit in das unsymmetrische Esterimid übergeht, indem es unter dem Einfluss so heterogener Reagentien, wie Schwefelsäure, Acetylchlorid, wässrige und alkoholische Natronlauge in der Kälte sogleich Alkohol abspaltet. Es führt dies zu der Annahme, dass der Imidring in dem Diesteramid bereits vorgebildet ist, d. h., dass dem sogen. β -Anilidotricarballyldiesteramid etwa folgende Formel:



zukommt, eine Formulirung, die an die Anschütz'sche Auffassung der Maleinsäure als Dioxylacton erinnert¹⁾ und den leichten Alkoholaustritt zwanglos erklärt.

¹⁾ Vergl. auch Anschütz und Meyerfeld, Ann. d. Chem. 295, 63, woselbst eine ähnliche Formulirung für Chlorcitraconanilsäuremethylester in Betracht gezogen wird.