

Substanzen, welche zweifellos nicht den Letzteren angehören, deren Natur aber noch der Aufklärung bedarf.

Ueber dieselben, sowie über die Natur der leichter siedenden Ketone des Steinkohlentheers hoffe ich noch später Mittheilung machen zu können.

I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin, Februar 1903.

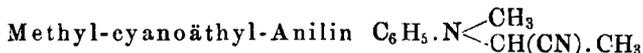
146. Franz Sachs und Willy Kraft: Ueber die Condensation von Methylanilin mit Acetaldehydcyanhydrin.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Februar 1903.)

Im vorigen Jahre haben F. Sachs und M. Goldmann¹⁾ gezeigt, dass nicht nur primäre Amine sich mit Aldehydcyanhydrinen, z. B. mit Benzaldehydcyanhydrin, condensiren lassen, wie dies Tie-mann²⁾ gefunden hatte, sondern dass auch aus secundären Aminen, z. B. Methylanilin, und Benzaldehydcyanhydrin schon beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen auf 100° Wasserabspaltung erfolgt. Dabei bildeten sich Verbindungen, die man vom Dimethylanilin ableiten konnte, indem man zwei Wasserstoffatome der einen Methylgruppe durch die Gruppen C₆H₅ und CN ersetzte: C₆H₅.N(CH₃).CH(C₆H₅).CN.

In der That zeigt auch das Methyl-cyanobenzyl-Anilin alle Eigenschaften, die das Dimethylanilin besitzt; es giebt analoge Farbenreactionen, lässt sich nitriren, nitrosiren etc. Die *p*-Nitrosoverbindung erwies sich jedoch als sehr unbeständig, ein haltbareres Product erhielt man indessen nach Verseifung der Nitrilgruppe zur Säureamidgruppe und darauf folgendem Nitrosiren. Eine sehr merkwürdige Eigenschaft besass das Säureamid, es liess sich auf keinem Wege verseifen. Um zu prüfen, ob dieses Verhalten sterischen Einflüssen zuzuschreiben sei, und ob man haltbare Nitrosoverbindungen des Nitrils gewinnen könne, wenn die Phenylgruppe durch eine kleinere ersetzt ist, haben wir Methylanilin und Acetaldehydcyanhydrin condensirt und dabei das



erhalten.

Die Condensation gelang ebenso leicht, wie bei der aromatischen Verbindung; das Reactionsproduct zeigte die erwarteten Eigenschaften eines Dimethylanilins und lieferte eine beständige *p*-Nitrosoverbindung.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3323 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 15, 2028, 2034 [1882].

Das durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure dargestellte Säureamid $C_6H_5.N(CH_3).CH(CO.NH_2).CH_3$ spaltete schon beim Erwärmen mit verdünntem Alkali Ammoniak ab, sodass die Nichtverseifbarkeit des obenerwähnten Säureamids $C_6H_5.N(CH_3).CH(CO.NH_2).C_6H_5$ wohl auf eine engere Gruppierung der Moleküle zurückzuführen sein dürfte. Auch das Säureamid lieferte bei der Nitrosirung eine *p*-Nitrosoverbindung, welche mit sauren Methylengruppen condensirt werden konnte; aus diesen Condensationsproducten konnte durch Säurespaltung das entsprechende Derivat des *p*-Phenylendiamins $NH_2.C_6H_4.N(CH_3).CH(CO.NH_2).CH_3$ erhalten werden; es liess sich zwar nicht in freier Form isoliren, wohl aber durch eine Benzylidenverbindung nachweisen. Bei Versuchen, die Nitrosogruppe in den vom Benzaldehydcyanhydrin aus erhaltenen Producten zu reduciren, war stets Spaltung erfolgt, sodass auch in dieser Beziehung die Derivate des Acetaldehydcyanhydrins stabilere Producte liefern.

Experimenteller Theil.

Methyl- α -cyanoäthyl-Anilin, $C_6H_5.N(CH_3).CH(CN).CH_3$.

25 g Monomethylanilin werden mit 16.6 g Acetaldehydcyanhydrin und ca. 20 ccm absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 2 Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt, worauf man die gelbliche Flüssigkeit im Vacuum der fractionirten Destillation unterwirft. Zunächst geht Alkohol neben geringen Mengen des bei der Condensation entstandenen Wassers über; hierauf destilliren bis ca. 140° kleine Mengen der unverändert gebliebenen Ausgangsmaterialien. Bei 147° bleibt der Siedepunkt constant, und es geht nun, unter einem Druck von 20 mm, reines Nitril über; man erkennt diesen Punkt, neben der Constanz des Siedepunktes, auch sehr deutlich daran, dass die übergehenden Tropfen eine schöne blaue Fluorescenz zeigen. Unter gewöhnlichem Druck der Destillation unterworfen, siedet das Nitril, unter theilweiser Zersetzung, indem es sich tiefroth färbt, bei 212° . Die Ausbeute beträgt 65 pCt. der Theorie.

Das Nitril löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, sowie in Säuren, theilweise auch in Wasser. Giebt man einige Tropfen in überschüssige, kalte, concentrirte Schwefelsäure und setzt 1 Tropfen Kaliumbichromatlösung hinzu, so färbt sich die Lösung intensiv roth. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Chloranil giebt es die bekannte Farbenreaction der dialkylirten Aniline (Blaufärbung). Lässt man das Nitril an der Luft stehen, so färbt es sich gelb bis gelbbraun. Trotz des constanten Siedepunktes, den das Nitril bei der Destillation im Vacuum zeigt, und obgleich es vor jeder Verbrennung frisch destillirt wurde, konnten keine richtigen Analysenwerthe er-

halten werden. Auch die Versuche, das Nitril durch Behandeln mit alkoholischer Pikrinsäure oder Platinchlorid in krystallisirte Verbindungen überzuführen, schlugen fehl. Da nun die in Folgendem zu besprechenden Derivate sämmtlich befriedigende Analysezahlen lieferten, so liegt die Vermuthung nahe, dass die unrichtigen Werthe in einer theilweisen Zersetzung des Nitrils ihre Ursache haben.

0.1903 g Sbst.: 0.5273 g CO₂, 0.1359 g H₂O. — 0.1424 g Sbst.: 19.8 ccm N (21°, 756 mm).

C₁₀H₁₂N₂. Ber. C 75.00, H 7.49, N 17.51.
Gef. » 75.57, » 7.98, » 15.82.

p-Nitroso-Methyl- α -cyanoäthyl-Anilin,
NO.C₆H₄.N(CH₃).CH(CN).CH₃.

5 g frisch destillirtes Nitril werden in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst und zu der stark gekühlten Lösung 2,2 g Natriumnitritlösung tropfenweise zugegeben. Hierauf wird die Lösung, welche sich bei der Nitrosirung tiefroth färbt, in überschüssige, kalte Natriumcarbonatlösung eingetragen. Aethert man Letztere zweimal aus, so erhält man nach dem Verdampfen des Aethers im Paraffin-Exsiccator die Nitrosoverbindung in Form grüner Krystalle. Die Ausbeute beträgt 95 pCt. der Theorie.

Die Verbindung bildet in reinem Zustande sternförmig angeordnete lange Spiesse von grasgrüner Farbe, welche bei 75.5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, lässt sich die Verbindung reinigen durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Ligroïn. Beim ca. 8-tägigen Stehen in einer geschlossenen Flasche macht sich ein schwacher Blausäuregeruch bemerkbar.

0.1259 g Sbst.: 0.2946 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.2104 g Sbst.: 40.2 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₀H₁₁ON₃. Ber. C 63.49, H 5.82, N 22.22.
Gef. » 63.82, » 5.91, » 21.88.

Condensation der *p*-Nitrosoverbindung mit *p*-Nitrobenzylcyanid.

p-Methyl-cyanoäthyl-aminophenylimid des *p*-Nitrobenzoylcyanides,



2 g der Nitrosoverbindung, in 30 ccm Alkohol gelöst, werden mit einer Lösung von 1.7 g *p*-Nitrobenzylcyanid im 20 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak tritt intensive Rothfärbung ein. Beim Abkühlen krystallisirt das Product aus der Lösung aus. Dasselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, prachtvoll

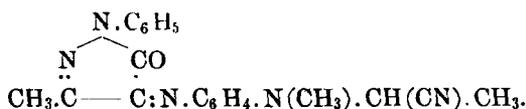
bronceglänzende, 3-seitige Prismen vom Schmp. 142°. Das Product ist in heissem Alkohol sowie in Aether und Chloroform leicht löslich. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.0989 g Sbst.: 0.2346 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.2351 g Sbst.: 44.3 ccm N (23°, 754 mm).

C₁₈H₁₅O₂N₅. Ber. C 64.87, H 4.51, N 21.02.
Gef. » 64.69, » 4.71, » 21.19.

Condensation mit Phenylmethylpyrazolon.

4-Methyl-cyanoäthyl-aminophenylimid des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Keto-pyrazolons-(5).



5 g Nitroverbindung, in 30 ccm Alkohol gelöst, werden mit einer Lösung von 6.3 g Phenylmethylpyrazolon in 20 ccm Alkohol unter Hinzufügung von ungefähr 1 ccm Ammoniak in der Hitze condensirt. Hierauf kühlt man die Lösung auf — 20° ab, reibt mit einem Glasstab und lässt die Flüssigkeit ca. 24 Stunden im Eisschrank stehen. Die Ausbeute beträgt nur 20 pCt. der Theorie. Das aus Alkohol umkrystallisirte Azomethin bildet bordeauxrothe, glänzende Nadeln vom Schmp. 190°. Leicht löslich in Aether und Chloroform.

0.1357 g Sbst.: 21.4 ccm N (19°, 760 mm).

C₂₀H₁₉ON₅. Ber. N 20.29. Gef. N 20.74.

Methyl- α -Carbaminyläthyl-Anilin,

α -Methylanilinopropionamid,

C₆H₅·N(CH₃)·CH(CO·NH₂);

CH₃

15 g frisch destillirtes Nitril werden unter guter Kühlung in das fünffache Volumen concentrirter Schwefelsäure eingetragen und 12 Stunden stehen gelassen. Das Nitril geht hierbei mit hellgelber Farbe in Lösung, während das α -Cyanobenzylmethylanilin der Schwefelsäure eine tiefrothe Färbung ertheilt. Dann lässt man auf das dreifache Gewicht feingestossenen Eises-fließen und versetzt mit Ammoniak im Ueberschuss; hierbei ist sehr gute Kühlung nothwendig. Die Flüssigkeit erstarrt alsdann zu einem weissen Krystallbrei, welcher abgepresst und mit wenig Wasser nachgewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 97 pCt.

Das Amid bildet vierkantige, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 47.5°, ist leicht in Benzol, Alkohol und Aether, sowie in heissem

Wasser löslich, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Es lässt sich aus Aether-Ligroin, sowie aus heissem Wasser umkrystallisiren. Hervorzuheben ist noch die leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren, wodurch sich das Amid von dem α -Carbaminylnbenzyl-methylanilin unterscheidet. Beim Erhitzen mit Kalilauge wird Ammoniak abgespalten. Längeres Kochen mit Wasser bewirkt ebenfalls eine Zersetzung, indem Methylanilin abgespalten wird.

0.1859 g Sbst.: 0.4581 g CO₂, 0.1363 g H₂O. — 0.0841 g Sbst.: 11.3 ccm N (24°, 769 mm).

C₁₁H₁₄ON₂. Ber. C 67.42, H 7.86, N 15.73.

Gef. » 67.21, » 8.20, » 15.34.

p-Nitroso-Methyl- α -carbaminyläthylanilin, *p*-Nitroso- α -methylanilino-Propionsäureamid,
NO.C₆H₄.N(CH₃).CH(CO.NH₂).CH₃.

5 g Amid werden in wenig Wasser suspendirt und verdünnte Salzsäure bis zur Lösung zugegeben; in die gut gekühlte Flüssigkeit trägt man die berechnete Menge Natriumnitrit (1.9 g) ein. Hierbei scheidet sich, falls die Lösung nicht einen Ueberschuss an Salzsäure enthält, das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung in gelben Krystallen ab. Beim Eintragen in überschüssige kalte Natriumcarbonatlösung fällt die Nitrosoverbindung als olivengrünes, krystallinisches Pulver aus, das abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen wird. Ausbeute 80 pCt. Die Nitrosoverbindung, welche, im Gegensatz zu der des Nitrils, in den organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist, bildet, aus viel heissem Benzol umkrystallisirt, gelbgrüne, sechseitige Prismen, welche bei 159.5° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in Benzol und Aether.

0.2504 g Sbst.: 0.5344 g CO₂, 0.1343 g H₂O. — 0.1590 g Sbst.: 27.9 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₀H₁₃O₂N₃. Ber. C 57.97, H 6.28, N 20.29.

Gef. » 58.21, » 6.00, » 19.93.

Condensation des Nitrosoamids mit Benzylcyanid,
Methyl-carbaminyläthyl-aminophenylimid des Benzoylcyanids, C₆H₅.C(CN):N.C₆H₄.N(CH₃).CH(CO.NH₂).CH₃.

5 g Nitrosoverbindung, in 60 ccm Alkohol gelöst, werden zu einer Lösung von 3 g Benzylcyanid in 20 ccm Alkohol gegeben und die Condensation durch Zusatz von 4 g 33-procentiger Kalilauge zur heissen alkoholischen Lösung bewirkt. Beim starken Abkühlen erhielten wir das Azomethin in ziegelrothen lanzettförmigen Nadeln vom Schmp. 154°. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, sowie in Benzol.

0.0754 g Sbst.: 0.1960 g CO₂, 0.0399 g H₂O.

C₁₈H₁₈ON₄. Ber. C 70.59, H 5.88.

Gef. » 70.90, » 5.80.

Condensation mit *p*-Nitrobenzylcyanid, Methyl-carbaminyläthyl-aminophenylimid des *p*-Nitrobenzoylcyanids,
 NO₂.C₆H₄.C(CN):N.C₆H₄.N(CH₃).CH(CO.NH₂).CH₃.

5 g Nitrosoverbindung, in 60 ccm heissem Alkohol gelöst, werden zu einer Lösung von 3.8 g *p*-Nitrobenzylcyanid in 20 ccm Alkohol gegeben und in die heisse Lösung vorsichtig 5 ccm Ammoniakflüssigkeit eingetragen. Beim Abkühlen krystallisirt das Azomethin in schönen Krystallen aus. Das reine Product bildet dunkelviolette, prachtvoll glitzernde Blättchen, welche von 205—210° schmelzen; die Verbindung ist schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol löslich. Ausbeute 90 pCt.

0.0847 g Sbst.: 14.6 ccm N (19°, 769 mm).

C₁₈H₁₇O₃N₅. Ber. N 19.94. Gef. N 20.12.

Condensation mit Malonitril, Methyl-carbaminyläthyl-aminophenylimid des Mesoxalsäurenitrils,
 (CN)₂C:N.C₆H₄.N(CH₃).CH(CO.NH₂).CH₃

5 g Nitrosoverbindung, in 60 ccm Alkohol gelöst, werden zu einer Lösung von 1.5 g Malonitril in 25 ccm Alkohol hinzugefügt und zu der erhitzten Lösung 4 g 33-procentige Kalilauge gegeben. Die Krystallisation des Azomethins findet nur sehr langsam statt. Tief rothbraune, rhombische Tafeln vom Schmp. 244.5° aus heissem Alkohol. Leicht löslich in heissem Alkohol, sowie in Chloroform.

0.1997 g Sbst.: 0.4372 g CO₂, 0.0946 g H₂O.

C₁₃H₁₃ON₅. Ber. C 61.18, H 5.10.

Gef. » 59.71, » 5.30.

Reduction des *p*-Nitroso-Methyl- α -Carbaminyl-äthyl-Anilins.

Bei Versuchen, die dem Dimethyl-*p*-phenylendiamin entsprechende Verbindung aus dem Nitrosoamid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure zu erhalten, konnten nur geringe Mengen des Diamins in Lösung durch Farbenreactionen (Methylenblaubildung etc.) nachgewiesen werden. Deshalb wurde der von Ehrlich und Sachs¹⁾ angegebene Weg der Reduction von Nitrosodimethylanilin eingeschlagen, der darin besteht, dass man die Nitrosoverbindung mit Methylenverbindungen condensirt und durch Mineralsäuren spaltet. •

¹⁾ Diese Berichte 32, 2341 [1899].

Die oben beschriebene Verbindung mit Benzylcyanid wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und gelinde erwärmt. Durch Ausäthern entfernt man das gleichzeitig gebildete Benzoylcyanid. Alsdann macht man alkalisch und kann nun durch Aether die Base ausziehen. Man gewinnt eine schmutzig grünbraune, in Säure lösliche Masse, die alle für ein *p*-Diamin charakteristischen Reactionen zeigt; sie in reiner Form zu erhalten, war wegen zu grosser Zersetzlichkeit (Oxydirbarkeit) nicht möglich, indessen konnte durch Condensation mit 2,4-Dinitrobenzaldehyd eine Benzylidenverbindung gewonnen werden, welche beweist, dass das gesuchte Amin vorliegt.

Zu diesem Zweck versetzt man mit einer Lösung von Dinitrobenzaldehyd in 50 procentiger Essigsäure und kocht einmal auf; aus der braunen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten chocoladenbraune, lange Nadeln aus, die zwischen 235—238° schmelzen.

0.1443 g Sbst.: 0.2912 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.1022 g Sbst.: 16.6 ccm N (21°, 761).

(NO₂)₂C₆H₃.CH:N.C₆H₄.N(CH₃).CH(CO.NH₂).CH₃.

Ber. C 54.99, H 4.58, N 18.87.

Gef. » 55.04, » 5.06, » 18.61.

147. Arthur Michael: Bemerkung zur der Mittheilung des Hrn. S. Svoboda »Ueber einen abnormalen Verlauf der Michael'schen Condensation.«

(Eingegangen am 25. Februar 1903.)

Im 8. Heft des 23. Bandes der Monatshefte für Chemie¹⁾ macht Hr. J. Svoboda Mittheilung über ein Ketopentamethylenderivat, welches bei der Einwirkung von Natriummethylmalonsäureester auf Citraconsäureester entstehen soll. Hrn. J. Svoboda ist es entgangen, dass ich selbst an dieser Stelle²⁾ über die obige Reaction bereits berichtet und nachgewiesen habe, dass nicht ein Ketopentamethylenderivat, sondern ein Ketotetramethylenderivat entsteht.

Da in meinem Laboratorium das Studium dieser Reaction und der dabei entstehenden Producte fortgesetzt wird, so möchte ich mir dasselbe bis auf Weiteres vorbehalten.

Tufts College, Mass. U. S. A.

¹⁾ Monatshefte für Chemie 23, 842.

²⁾ Diese Berichte 33, 3736 [1900].