

297. August Klages und O. Haack:
 Ueber das Hippursäurenitril, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$, und einige
 substituirte Hippursäurenitrile.

(Eingegangen am 12. Mai 1903.)

Der Eine von uns hat vor einiger Zeit das Hippursäurenitril¹⁾ nach der Gleichung:



aus Aminoacetonitril und Benzoylchlorid gewonnen. Wir haben die Reaction zur Synthese einiger substituirter Hippursäurenitrile benutzt. Als Ausgangsmaterial diente jedoch nicht die freie Base, sondern ihr saures Sulfat, das leicht in beliebiger Menge zu erhalten ist²⁾. Die Säurechloride haben wir in Benzol gelöst, um die Ausbeute zu steigern; im Uebrigen wurde so verfahren, wie es bei der Schotten-Baumann'schen Reaction üblich ist. Die acylirten Aminoacetonitrile sind gut krystallisirende, fast farblose Substanzen von schwach saurem Charakter. Chlorhydrate vermögen sie nicht zu bilden.

Hippursäurenitril, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$.

16 g Aminoacetonitrilsulfat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 14 g Benzoylchlorid in 50 ccm Benzol versetzt. Unter heftigem Schütteln und unter Kühlen wurde Natronlauge bis zu deutlich alkalischer Reaction hinzugesetzt. Unterhalb der Benzolschicht setzt sich eine dichte Krystallmasse ab, die abgesogen, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet wurde. Ausbeute 14 g Hippursäurenitril, Schmp. 144°. (Theorie 16 g.)

p-Brom-hippursäurenitril, $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$.

15 g Aminoacetonitrilsulfat in 15 ccm Wasser, 7.3 g Brombenzoylchlorid in 25 ccm Benzol wurden mit Natronlauge zunächst unter Kühlung geschüttelt, dann noch einige Zeit auf der Schüttelmaschine behandelt. Ausbeute 6 g Bromhippursäurenitril. Derbe, glänzende Nadeln aus Alkohol, Schmp. 174°, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether und Benzol. 5-proc. Schwefelsäure greift das Nitril bei 6-stündigem Kochen nicht an, concentrirtere Säure spaltet daraus *p*-Brombenzoesäure, Schmp. 251°, ab.

0.2324 g Sbst.: 0.3828 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — 0.1795 g Sbst.: 0.1404 g AgBr. — 0.2212 g Sbst.: 22.7 ccm N (19°, 760 mm).

$C_9H_7N_2OBr$. Ber. C 45.2, H 2.93, N 11.71, Br 33.47.

Gef. » 44.95, » 2.90, » 11.78, » 33.29.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 65, 190. ²⁾ Diese Berichte 36, 1511 [1903].

Alkoholische Salzsäure führt das Nitril beim Kochen leicht in *p*-Bromhippursäureester, Br. $C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COO C_2H_5$, über. Feine, glänzende Nadeln aus Ligroin, Schmp. 123° leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Ligroin.

0.2024 g Sbst.: 9.2 ccm N (21° , 766 mm).

$C_{11}H_{12}NO_3Br$. Ber. N 4.89. Gef. N 5.22.

p-Bromhippursäure entsteht aus dem Ester beim Erhitzen mit Natronlauge. Die klare alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern farblose Nadeln vom Schmp. 162° ab, die sich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen, in kaltem Wasser und in Ligroin dagegen schwer löslich sind. Durch Erhitzen mit 20-proc. Schwefelsäure kann der Ester ebenfalls verseift werden. Bromhippursäure ist von Preusse¹⁾ durch Verfüttern von *p*-Bromtoluol an Hunde erhalten worden. Eine Schmelzpunktangabe fehlt.

0.0897 g Sbst.: 7.2 ccm N (18° , 764 mm).

$C_9H_8NO_3Br$. Ber. N 5.42. Gef. N 5.41.

m-Nitro-hippursäurenitril, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$.

15 g Aminoacetonitrilsulfat, 11 g *m*-Nitrobenzoylchlorid in 25 ccm Benzol lieferten 10 g *m*-Nitrohippursäurenitril. Farblose, glänzende Blättchen aus Alkohol, Schmp. 118° , leicht löslich in Alkohol und Benzol. Löslich in starker Natronlauge.

0.1872 g Sbst.: 34.3 ccm N (19.5° , 750 mm).

$C_9H_7N_3O_3$. Ber. N 20.49. Gef. N 20.73.

n-Nitrohippursäureäthylester²⁾ schmilzt bei 75° , ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer löslich in heissem Wasser.

0.1219 g Sbst.: 12.0 ccm N (20.5° , 754 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O_5$. Ber. N 11.11. Gef. N 11.14.

m-Nitrohippursäure wird durch Kochen des Esters mit 10-proc. Natronlauge und Ausfällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Schmp. 165° , nach Conrad³⁾ 162° .

0.1002 g Sbst.: 10.8 ccm N (21.5° , 760 mm).

$C_9H_8N_3O_5$. Ber. N 12.5. Gef. N 12.22.

p-Nitro-hippursäurenitril, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$.

Bei der Darstellung ist es vortheilhaft, einen Ueberschuss der Base in Wirkung zu bringen. 10 g Sulfat in 20 ccm Wasser wurden mit einer Auflösung von 5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid in 30 ccm Benzol mit verdünnter Natronlauge in der Kälte geschüttelt. Das Nitril kry-

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, 63.

2) Der Ester ist kürzlich aus der *m*-Nitrohippursäure von Hallaway dargestellt worden. Dissert. Heidelberg 1902.

3) Journ. für prakt. Chem. [2] 15, 254.

stallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln, die leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und in Ligroïn löslich sind. Schmp. 145°.

0.1380 g Sbst.: 23.8 ccm N (14°, 766 mm).

$C_9H_7N_3O_2$. Ber. N 20.49. Gef. N 20.5.

Alkoholische Salzsäure erzeugt *p*-Nitrohippursäureester, der merkwürdigerweise den gleichen Schmp. 144° wie das Nitril zeigt. Er unterscheidet sich von Letzterem jedoch durch seine Löslichkeit in Aether und Ligroïn.

0.1028 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O_5$. Ber. N 11,11. Gef. N 11.48.

p-Nitrohippursäure konnte durch Verseifen des Esters nicht erhalten werden. Es wurde an ihrer Stelle *p*-Nitrobenzoesäure, Schmp. 238°, aufgefunden. *p*-Nitrohippursäure ist auf dem Wege des Thierversuches erhalten worden. Sie schmilzt nach den Angaben der Literatur¹⁾ bei 129°.

p-Methyl-hippursäurenitril, $CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CN$.

15 g Aminoacetonitrilsulfat in 30 ccm Wasser, 13 g *p*-Toluylsäurechlorid in 25 ccm Benzol lieferten 9 g reines Nitril. Flache Nadeln aus Wasser, Schmp. 153°, löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn.

0.1588 g Sbst.: 23.2 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.26.

p-Methyl-hippursäureester wurde durch Verseifen des Nitrils mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Er schmilzt bei 71°, ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn.

0.2750 g Sbst.: 16.1 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{12}H_{15}NO_3$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.60.

Kalilauge verseift den Ester zu *p*-Methyl-hippursäure²⁾.

Phenacetursäurenitril, $C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.CN$.

Zur Verwendung gelangten 15 g Aminoacetonitrilsulfat in 25 ccm Wasser und 14 g Phenylacetylchlorid in 25 ccm Benzol. Ausbeute 11 g reines Phenylacetursäurenitril, Schmp. 90.5°. Derbe glänzende Nadeln, in heissem Wasser schwer löslich.

0.2796 g Sbst.: 40.2 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.16.

Phenylacetursäure-äthylester bildet glänzende, farblose Nadeln. Schmp. 82°.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1673 [1874].

²⁾ Ann. d. Chem. 98, 360; 250, 378.

0.1460 g Sbst.: 0.3478 g CO₂, 0.098 g H₂O. — 0.0658 g Sbst.: 0.1572 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.1976 g Sbst.: 10.8 ccm N (13°, 758 mm).

C₁₂H₁₅O₃N. Ber. C 65.1, H 7.70, N 6.3.
Gef. » 64.9, 65.1, » 7.45, 7.80, » 6.4.

Phenylacetursäure, C₆H₅.CH₂.CO.NH.CH₂.COOH, entsteht beim gelinden Erwärmen des Esters mit 10-proc. Natronlauge. Längeres Kochen mit concentrirtem Alkali bewirkt Spaltung in Phenyl-essigsäure (Schmp. 76°) und Glykocoll. Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder heissem Wasser in glänzenden Blättchen, die bei 136° schmelzen und in Ligroin fast unlöslich sind.

0.0966 g Sbst.: 5.5 ccm N (8°, 766 mm).

C₁₀H₁₁NO₃. Ber. N 7.25. Gef. N 6.94.

Phenacetursäure findet sich in geringer Menge im Pferdeharn¹⁾, von Hotter²⁾ ist sie synthetisch dargestellt worden. Ihr Aethylester schmilzt nach Hotter etwas niedriger, bei 79°.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

298. A. Ladenburg und O. Bobertag: Ueber partielle Racemie.

(Eingegangen am 6. Mai 1903.)

Schon in mehreren Abhandlungen ist die Existenz partiell racemischer Verbindungen von dem Einen von uns zu beweisen versucht worden³⁾, und wenn auch die Gegner dieser Ansicht neuerdings nicht weiter ihren Standpunkt öffentlich vertheidigt haben, so erschien es doch angezeigt, durch Versuche neue positive Beweise für die Bildung partiell racemischer Körper beizubringen.

Nun ist die Behauptung einer partiellen Racemie zuerst bei dem β -Pipicolinbitartrat aufgestellt worden⁴⁾, und deshalb erschien es doppelt wichtig und interessant, gerade bei diesem Körper die Richtigkeit jener Ansicht zu prüfen und event. zu bestätigen.

Damals war bei der Krystallisation auf dem Wasserbade ein Salz erhalten worden, welches bei der Zerlegung eine inactive Base gab, während durch Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur ein Bitartrat gewonnen wurde, aus dem optisch actives β -Pipicolin dargestellt werden konnte. Deshalb wurde das erstere Salz als ein

¹⁾ Diese Berichte 17, 3010 [1884]. ²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 38, 98.

³⁾ Ladenburg und Herz, diese Berichte 31, 524 und 937 [1898].
Ladenburg und Doctor, diese Berichte 31, 1969 [1898] und 32, 50 [1899].

⁴⁾ Ladenburg, ibid. 27, 75 [1894].