

Solventien, ausser Gasolin. Unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, ziemlich löslich in 30-procentiger, leicht in concentrirter Schwefelsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid tritt Violettrothfärbung ein (Bülow'sche Reaction).

0.1576 g Subst.: 0.4358 g CO₂, 0.1024 g H₂O. — 0.2070 g Subst.: 20.8 ccm N (12°, 717 mm).

C₁₆H₁₅ON₂. Ber. C 75.59, H 7.09, N 11.02.

Gef. » 75.42, » 7.22, » 11.24.

Mit dem gleichen Gewicht Oxalsäure vermischt, der Wasserdampfdestillation unterworfen, liefert der Hydrizidoäther in reichlicher Ausbeute Phenylessigsäureäthylester, identificirt durch die mit Natriumäthylat bewirkte Verseifung zu Phenylessigsäure (Schmp. 77°).

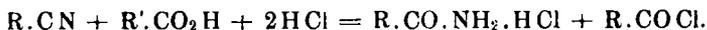
236. Franz Henle und Gustav Schupp:

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Gemenge von Nitrilen und Aldehyden bezw. Ketonen.

Aus dem chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissenschaften in München. Eingeg. am 17. März 1905; mitgeth. in d. Sitzg. von Hrn. J. Meisenheimer.)

Als wir nach dem Pinner'schen Verfahren aus Benzonitril und Tolunitril statt der Imidoäthyläther- die Imidobenzyläther-Chlorhydrate darstellen wollten, von denen nach Analogie der Imidobutyläther etwas grössere Beständigkeit erwartet wurde, traten an ihrer Stelle Toluyramid und Benzamid in grosser Menge auf, neben Benzylchlorid. Während die Imidoäthylätherchlorhydrate erst beim Erwärmen in Amid und Chloräthyl zerfallen, wird also Benzylalkohol (höchstens) intermediär angelagert, und die entsprechende Spaltung findet schon unter den Reactionsbedingungen statt.

Der Vorgang erinnert an die Reaction von Colson¹⁾, der aus molekularen Gemengen von Nitrilen und Carbonsäuren durch trocknen Chlorwasserstoff Amidchlorhydrate und Säurechloride erhielt:



Hiernach wäre zu erwarten, dass Aldehyde und Ketone²⁾, aus denen mit Chlorwasserstoff Wasser entstehen kann, in ähnlicher Weise mit Nitrilen und Chlorwasserstoff reagiren.

¹⁾ Compt. rend. 121, 1155 [1895]; Ann. de Ch. et de Ph. [7] 12, 250 [1897].

²⁾ Hier fehlt zwar das Hydroxyl, doch könnte vielleicht Chlorwasserstoff zur vorübergehenden Bildung von $RR'C < \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix}$ führen.

Pinner¹⁾ hat, soweit uns bekannt, nur die Einwirkung von Chloral auf Benzonnitril untersucht und hierbei je nach den Bedingungen die Additionsproducte $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ bzw. Gemenge von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN} + \text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN} + \text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ gefunden.

Michael und Jeanprêtre²⁾ beobachteten die Entstehung von Benzyliden-Mandelsäureamid beim Stehen von Mandelsäurenitril mit Salzsäure. Minovici³⁾ constatirte anlässlich der Darstellung von Isoxazolderivaten nebenher die Bildung von Amid und Aldehydcondensationsproducten des Amids bei Einwirkung von Chlorwasserstoff und Aldehyden auf Mandelsäurenitril in Aether⁴⁾.

Wir haben nun die einfachsten Nitrile und Aldehyde etc. in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Acetonitril mit a) Acetaldehyd, b) Benzaldehyd, c) Aceton, d) Acetophenon in molekularem Verhältniss gemischt, unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und nach 3 Stunden mit Aether I versetzt, liefert stets Krystalle von Acetamidchlorhydrat in geringer Menge. Die Titration des Chlorwasserstoffs in dem mit Aether I gewaschenen Product gab immer zu niedere Werthe.

Präparat von c) 0.1942 g Sbst.: 20.2 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH.

$\text{HCl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Ber. HCl 33.22. Gef. HCl 37.96.

Propionitril und Aceton liefern entsprechend Propionamidchlorhydrat.

0.1785 g Sbst.: 15.9 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH.

$\text{HCl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Ber. HCl 33.31. Gef. HCl 32.51.

Die Aldo- bzw. Keto-Chloride wurden nicht isolirt.

Benzonnitril (5 g) und Acetaldehyd (2 g) geben bei gleicher Behandlung nur farblosen Syrup. Wasser fällt hieraus (3 g) farblose, wollige Krystalle, die, aus Methylalkohol umkrystallisirt und bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet, bei 187—188° schmelzen. Der Körper ist identisch mit dem von Nencki⁵⁾ aus Acetaldehyd und Benzamid mit einigen Tropfen Salzsäure dargestellten Aethyliden-dibenzamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Schmp. 188°⁶⁾.

0.1333 g Sbst.: 0.3525 g CO_2 , 0.0771 g H_2O . — 0.1339 g Sbst.: 0.3490 g CO_2 , 0.0770 g H_2O . — 0.1045 g Sbst.: 10.2 ccm N (13°, 721 mm). — 0.1142 g Sbst.: 10.8 ccm N (12°, 725 mm).

¹⁾ Diese Berichte 11, 11 [1878]. ²⁾ Diese Berichte 25, 1682 [1892].

³⁾ Diese Berichte 29, 2099 [1896].

⁴⁾ Hierauf machte uns Hr. Prof. Dr. Jacobson gütigst aufmerksam.

⁵⁾ Diese Berichte 7, 150 [1874].

⁶⁾ Hopp und Spiess, diese Berichte 9, 1424 [1876] stellten denselben Körper aus Paraldehyd und Benzonnitril mit concentrirter Schwefelsäure dar. Sie fanden hierbei Schmp. 204°, ebenso auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Nencki'schen Präparats.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 71.64, H 5.97, N 10.45.
Gef. » 72.12, 71.08, » 6.43, 6.39, » 10.93, 10.70.

Benzylcyanid und Acetaldehyd führen entsprechend zu Aethyliden-diphenylacetamid, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und Trocknen im Wasserstoffstrom, bei 224—225° schmelzend, identisch mit dem von Bernthsen¹⁾ aus Phenylacetamid und Acetaldehyd durch Chlorwasserstoff dargestellten Körper (Schmp. 227—228°). Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Acetaldehyd, und Phenyllessigsäure krystallisirt aus.

0.1410 g Sbst.: 0.3765 g CO_2 , 0.0893 g H_2O . — 0.1732 g Sbst.: 0.4649 g CO_2 , 0.1070 g H_2O . — 0.1637 g Sbst.: 0.4388 g CO_2 , 0.1037 g H_2O . — 0.1791 g Sbst.: 15.6 ccm N (13°, 719 mm).

$C_{18}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 72.97, H 6.76, N 9.46.
Gef. » 72.82, 73.20, 73.10, » 7.03, 6.86, 7.04, » 9.73.

Benzylcyanid und Aceton geben bei gleicher Behandlung Phenylacetamid, aus Essigester umkrystallisirt, bei 158—159° schmelzend.

0.1585 g Sbst.: 0.4117 g CO_2 , 0.0971 g H_2O . — 0.1361 g Sbst.: 13.0 ccm N (12°, 716 mm). — 0.1599 g Sbst.: 14.8 ccm N (11.5°, 715 mm).

C_8H_9ON . Ber. C 71.11, H 6.67, N 10.37.
Gef. » 70.84, » 6.81, » 10.67, 10.39.

Benzonitril sowie Benzylcyanid waren durch Chlorwasserstoff mit Benzaldehyd und Acetophenon nicht in Reaction zu bringen.

Aus dem allerdings geringen Material scheint hervorzugehen: Einfache aliphatische Nitrile, mit aliphatischen wie aromatischen Aldehyden und Ketonen und mit Chlorwasserstoff behandelt, geben Amide. Einfache aromatische Nitrile reagiren mit aliphatischen Ketonen ebenso, mit aromatischen Ketonen garnicht. Mit aliphatischen Aldehyden entstehen Alkylidenamide, was sich am besten durch intermediäre Bildung von Amid und Alkylidenchlorid erklärt. Die Reaction lässt sich in Parallele stellen mit der Imidoätherbildung und mit der Verseifung nach Colson.

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 318 [1877].