

#### 144. H. Bucherer und André Grolée: Ueber Nitrile arylrter Glycine.

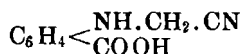
[Mitth. aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der  
Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 20. Februar 1905.)

Seit der Auffindung der Heumann'schen Indigosynthese im Jahre 1890 haben die arylirten Glycine eine von Jahr zu Jahr steigende Bedeutung erlangt. Der einfachste Vertreter dieser Klasse, das Phenylglycin, ist schon lange vor 1890 von verschiedenen Seiten dargestellt worden, so von Michaelson und Lippmann<sup>1)</sup> aus Bromessigsäure und Anilin, von Schultzen u. Wencki<sup>2)</sup> aus Anilin und Monochloressigsäure, von Engler<sup>3)</sup> aus dem Phenylglycin-Nitril, das er aus Anilin und Monochloressigsäurenitril bereitet hatte. Später war es ausser Tiemann vor allem die v. Miller-Plöchl'sche Schule, die sich eingehender mit der Darstellung von Nitrilen arylirter Glycine beschäftigte.

Obwohl die Synthese der Glycine aus den entsprechenden Aminen und der praktisch allein in Betracht kommenden Monochloressigsäure keineswegs glatt verläuft, so hatte man doch in der Technik Bedenken getragen, dieses Verfahren zu verlassen und, einer Anregung von Millers folgend, sich der Blausäure und ihrer Salze bei der fabrikmässigen Darstellung der Glycine bezw. ihrer Nitrile zu bedienen.

Im Jahre 1899 gelang es dem Farbwerke Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co. ein Verfahren zu finden<sup>4)</sup>, nach welchem aus Anthranilsäurechlorhydrat, Formaldehyd und Cyankalium bei Gegenwart von Wasser oder organischen Lösungsmitteln die  $\omega$ -Cyanmethylanthranilsäure von der Formel:



dargestellt werden konnte. — Obgleich das Verfahren vor der von Miller und Plöchl'schen Synthese den Vorzug bietet, dass anstatt der gefährlichen, concentrirten Blausäure ihr Kaliumsalz zur Verwendung gelangt, so erschien seine Ausföhrung im technischen Maassstabe nicht ohne Bedenken. Ausserdem aber lässt sich das Verfahren auf in Wasser unlösliche oder schwer lösliche Basen, wie z. B. Anilin, nicht übertragen.

Erwähnt sei hier noch ein Verfahren, das im Jahre 1901 die »Höchster Farbwerke« sich schützen liessen<sup>5)</sup> und welches ge-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 61, 736.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 2, 570 [1869].

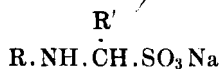
<sup>3)</sup> Diese Berichte 6, 1003 [1873]. <sup>4)</sup> D. R.-P. 117924.

<sup>5)</sup> D. R.-P. 135332.

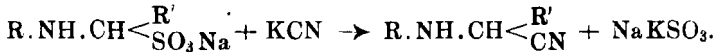
stattet, durch Kochen eines Gemisches von Anilin, Cyankalium und Formaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung unmittelbar das Phenylglycin zu erhalten. Jedoch lässt die Ausbeute entschieden zu wünschen übrig, da es kaum möglich ist, dieselbe wesentlich über 60 pCt. zu steigern.

Bei dieser Sachlage erschien es von Interesse, eine Methode ausfindig zu machen, die einerseits befriedigende Ausbeuten liefert, andererseits mit Rücksicht auf die Bedürfnisse der Technik keine zu grossen Gefahren einer Blausäure-Vergiftung bietet. Auf zweierlei Wegen ist man der Lösung dieser Aufgabe näher gekommen:

1. Durch die Umsetzung der  $\omega$ -Sulfonsäuren der allgemeinen Formel:

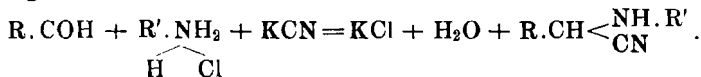


mit Cyaniden in wässriger Lösung nach dem Schema<sup>1)</sup>:



2. Durch Anwendung einer Methode<sup>2)</sup>, die den Gegenstand der nachstehenden Abhandlung bildet. Dieselbe ist vor allem dadurch gekennzeichnet, dass die Nitrilbildung in Gegenwart eines indifferenten Mittels vor sich geht, welches für Cyanide und im allgemeinen auch für die Amidverbindungen kein oder nur ein geringes Lösungsvermögen besitzt. Die Amidverbindungen gelangen nämlich in der Regel in Form ihrer Salze zur Anwendung, wenn sie nicht schon, wie z. B. die Anthranilsäure, eine saure Gruppe enthalten. Durch diese Anordnung wird, was von grosser Bedeutung für die technische Ausführung des Verfahrens ist, bewirkt, dass die Blausäure nur in dem Maasse frei wird, in welchem sie in Reaction tritt, ein Umstand, welcher eine wesentliche Verminderung der Vergiftungsgefahr zur Folge hat.

Wird ein Aldehyd als Beispiel gewählt, so lässt sich das Verfahren in folgender Weise veranschaulichen:



Das von Tiemann bevorzugte Verfahren, bestehend in der Condensation von Aldehyd- und Keton-Cyanhydrinen mit Aminen, hat sich, wie die neueren Arbeiten Anderer zeigen, als in weitem Umfang anwendungsfähig erwiesen, lässt aber hinsichtlich der Ausbeute in

<sup>1)</sup> H. Bucherer, Zeitschr. für Farben- und Textil-Ind. 1, 70 [1902].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 157710.

vielen Fällen zu wünschen übrig, besonders dann, wenn die darzustellenden Nitrile leicht zersetzlich und gegen höhere Temperatur empfindlich sind. Ob die schlechten Ausbeuten auf den geringen Procentgehalt der ätherischen Oxynitrillösung, oder auf das Erhitzen, welches das Gleichgewicht der Reaction zu Ungunsten der Nitrilbildung verschiebt, zurückzuführen sind, stand noch dahin. Jedenfalls erschienen die Ergebnisse verbesserungsbedürftig.

Wie sich die Verhältnisse ändern, wenn man hochprocentige Oxynitrillösungen (dargestellt nach dem in der nachstehenden Abhandlung geschilderten Verfahren) bei gewöhnlicher Temperatur anwendet, wird sich aus den später angeführten Versuchen ergeben. Die von uns getroffenen Abänderungen der Nitrilsynthese gestatten, ohne Wärmezufuhr zu arbeiten, da die zwischen etwa 5° und 15° schwankende Temperaturerhöhung, welche bei der Condensation eintritt, ausreicht, um die Umsetzung zu Ende zu führen. In dieser Hinsicht hat sich ausserdem gezeigt, dass ein Erwärmen die Ausbeute selbst bei ziemlich beständigen Verbindungen, wie Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril, nicht wesentlich erhöhen kann, vielmehr auf die meisten zerstörend einwirkt. Besondere Vortheile bietet das von uns angewandte directe Verfahren zur Darstellung der Nitrile arylirter Glycine. Nach ihm lassen sich grössere Mengen bequem und verhältnissmässig gefahrlos in sehr befriedigender Ausbeute gewinnen. Allerdings machen sich hier zwischen den einzelnen Aminen sehr eigenartige Unterschiede bemerkbar; so z. B. zwischen *o*- und *p*-Toluëdin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin, *p*-Amidophenol und *p*-Phenylendiamin, wovon im experimentellen Theil noch die Rede sein wird.

Endlich hat sich auch ein bemerkenswerther Einfluss des Lösungsmittels auf den Verlauf der Reaction zu erkennen gegeben.

Das Benzol, und besonders das Ligroïn, worin die meisten Nitrile fast unlöslich sind, waren diejenigen Medien, welche die besten Ausbeuten ergaben.

### Experimenteller Theil.

#### Darstellung von Nitrilen.

Wie in der Einleitung erörtert wurde, kommen hier zwei Methoden in Betracht:

1. Directe Condensation von salzsauren Aminen mit Aldehyden, Ketonen und deren Derivaten und festem Cyankalium, welches in Benzol, Aether und Ligroïn und dgl. suspendirt ist.

2. Condensation von Keton-Cyanhydrinen mit den Aminen zu Nitrilen in den eben erwähnten Lösungsmitteln.

### Condensation von Anthranilsäure mit Formaldehyd und Cyankalium zu $\omega$ -Cyanmethyl-anthranilsäure.

Da das in der vorliegenden Arbeit angewandte Verfahren besonders für technische Zwecke Vorzüge besitzt, so wurde im Hinblick auf die Wichtigkeit des genannten Nitrils für die Indigosynthese ein Versuch ausgeführt, um seine Brauchbarkeit für diesen Zweck festzustellen.

Es wurde zu 13.7 g Anthranilsäure und 7 g Cyankalium (fein gepulvert und in 20 g Aether suspendirt) allmählich und unter Kühlung  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Formaldehyd zugegeben. Die Reaction ist äusserst heftig; beim Abkühlen scheiden sich Krystalle des in Aether unlöslichen Kaliumsalzes aus. Dieses wurde in Wasser gelöst und mit Salz- oder Essig-Säure behandelt, wobei die Säure zur Abscheidung gebracht wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man winzige gelbgraue Nadeln vom angegebenen Schmp.  $165^{\circ}$

### Condensation von Anthranilsäure mit Benzaldehyd und Cyankalium.

Das Product wurde zuerst von v. Walther und Raetze<sup>1)</sup> aus Benzaldehydecyanhydrin durch Erhitzen mit Anthranilsäure in alkoholischer Lösung dargestellt.

Besser gewinnt man diesen Körper, wenn man  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Benzaldehyd,  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Anthranilsäure und  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Cyankalium in Benzollösung zusammenbringt. Die Temperaturerhöhung des Gemisches zeigt fast sofort eine Reaction an. Nach 24 Stunden wird das Reactionsproduct in Wasser gelöst und mit Essigsäure ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol wird ein bei  $166^{\circ}$  [ $171^{\circ}$  nach Sachs<sup>2)</sup>] schmelzendes Product erhalten, dessen Eigenschaften mit dem Nitril von v. Walther und Raetze übereinstimmen.

Unsere bisherigen Versuche, Anthranilsäure und Metanilsäure mit Acetocyanhydrin bzw. mit Aceton und Cyankalium zu condensiren, ergaben uns nicht das gesuchte Nitril.

### Condensation von Anilin-chlorhydrat mit Aceton und Cyankalium.

Der bei dieser Condensation entstehende Körper wurde zuerst von Tiemann<sup>3)</sup> aus Acetocyanhydrin durch Condensation mit Anilin und Digeriren während einiger Stunden bei  $100^{\circ}$  in einer verschlossenen Selterflasche dargestellt. Aus 20 g Aceton konnte er nach dieser Methode nur 37.2 g Anilidoisobuttersäurenitril anstatt der theo-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 276.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1902, I, 1213; II, 1193.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 15, 2040 [1882].

retischen Ausbeute von 53.15 g erhalten. Er glaubte ausserdem, aus seinen Versuchen schliessen zu können, dass nach der Darstellungsmethode von Urech<sup>1)</sup> niemals das Aceton vollkommen in das entsprechende Cyanhydrin umgewandelt wird, dass sich neben dem normalen Cyanhydrin auch das Diacetoncyanhydrin bildet, und dass sich alle beide an der Reaction betheiligen. Wir verfahren folgendermassen:

13.7 g feingepulvertes Anilinchlorhydrat wurden mit 7 g 98-procentigem zerriebenem Cyankalium und 5.8 g Aceton in 20 g Aether eingetragen und einige Minuten lang geschüttelt. Das Gemisch erwärmte sich bald gelinde. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten nach einigen Tagen einen krystallinischen Kuchen. Der Körper liess sich in der Weise reinigen, dass man ihn in Benzol löste und durch Ligroïn wieder zur Abscheidung brachte. Diese Arbeitsmethode ist dem Verfahren von Tiemann: Krystallisation aus verdünntem Alkohol, wobei sich das Nitril in nicht unbeträchtlicher Weise zersetzt, vorzuziehen. Die Ausbeute betrug 7.5 g = 46.85 pCt. der Theorie.

b) Setzt man bei der Darstellung dieser Substanz einige Tropfen Wasser zu dem Aether, so wird die Reaction beschleunigt und die Ausbeute auf 8 g = 50 pCt. der Theorie gebracht.

c) Nimmt man anstatt Aether Ligroïn als Suspensionsmittel, so steigt die Ausbeute auf 11 g = 68.70 pCt. der Theorie.

Der so erhaltene Körper ist identisch mit dem von Tiemann dargestellten  $\alpha$ -Anilido-isobuttersäurenitril<sup>2)</sup> und bildet lange, weisse, glänzende Prismen vom Schmp. 93–94°.

#### Condensation von Anilin mit Aceton-cyanhydrin.

$\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Anilin wurde mit einer ätherischen Lösung von  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Acetoncyanhydrin zusammengebracht und einige Minuten geschüttelt. Nach wenigen Tagen wurde das Kölbchen geöffnet und der Aether verdunsten gelassen. Der Körper krystallisirte dabei aus. Er wurde dann in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt. Die Mutterlange gab beim Verdunsten noch kleine Mengen des Productes. Die Ausbeute an reinem Material betrug 15.7 g, also 98.10 pCt. der Theorie.

Die Verseifung des Nitrils mittels concentrirter Schwefelsäure führt zu dem Tiemann'schen Säureamid vom Schmp. 137°.

Zur Darstellung der Säure schlugen wir einen etwas anderen Weg wie Tiemann ein. 40 g des Nitrils wurden direct in 250 ccm concentrirte Salzsäure eingetragen und 24 Stunden auf dem Wasser-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 88, 255 [1872].

bade gekocht. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde der Kristallbrei mit wenig Wasser angerührt, mit Natronlauge bis zur genau neutralen Reaction einerseits auf Congo, andererseits auf Phenolphthaleinpapier versetzt, dann die Lösung aufgeköcht, abfiltrirt und mit Essigsäure angesäuert. Die Säure fiel dabei aus. Die Mutterlauge wurde dann zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Benzol im Soxhlet-Apparat ausgezogen. Die Ausbeute betrug 40 g, war also nahezu quantitativ.

Die so erhaltene Säure vom Schmp. 184—185° stimmt mit derjenigen von Tiemann überein.

#### Verschmelzen der Säure mit Natriumalkoholat und Aetzkali.

In der Hoffnung, einen Körper zu erhalten, welcher die Frage nach der Constitution der Säure, die trotz der Arbeit von Bischoff<sup>1)</sup> noch nicht ganz einwandfrei aufgeklärt ist, unzweideutig zu beantworten gestattete, wurde sie der Schmelze mit den angegebenen Ingredientien unterworfen.

20 g der Säure wurden mit 50 g frisch dargestelltem, fein pulverisirtem Natriumalkoholat innig gemischt und mit 42 g Aetzkali in einem bis 270° erhitzten Anthracenbade zusammengeschmolzen. Die Temperatur wurde dann allmählich bis auf 320° im Bade gebracht und nunmehr so lange eingehalten, bis die anfangs auftretende Gasentwicklung aufgehört hatte und die Masse ruhig floss. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in heissem Wasser gelöst. Schon beim Abkühlen der Lösung fiel in Gestalt prachtvoller Nadeln das Natriumsalz eines Körpers aus, das abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt wurde, wobei Lösung erfolgte. Bei Zugabe eines Ueberschusses von Salzsäure findet wieder Fällung statt.

Der neue Körper ist in Soda unlöslich, löst sich langsam in heisser, verdünnter Salzsäure und ziemlich leicht in heisser Natronlauge; hat also schwach basische neben sauren Eigenschaften.

Aus verdünntem Alkohol lässt er sich leicht in kleinen, weissen Prismen erhalten. Er sublimirt bei 110° in prachtvollen, glänzenden Prismen, schmilzt bei 150—151° und liefert, mit *p* Nitrobenzoldiazoniumchlorid combinirt, einen Farbstoff.

0.1202 g Sbst.: 0.3274 g CO<sub>2</sub>, 0.0746 g H<sub>2</sub>O. — 0.0778 g Sbst.: 6 cem N (19°, 740 mm).

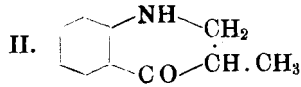
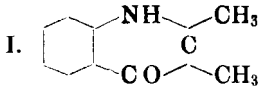
C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 74.5, H 6.89, N 8.7.

Gef. » 74.6, » 6.89, » 8.72.

Für diesen Körper kommen nun zwei Formeln in Betracht. Entweder legt man die Tiemann'sche Formel für die Säure zu Grunde, dann müsste die Verbindung die Constitution I haben; sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2328 ff. [1892].

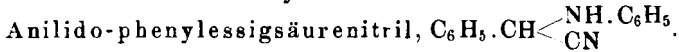
wäre also ein Dimethylindoxyl, oder man gibt der Säure die von Bischoff aufgestellte Structur, dann wäre der Körper ein Methyl-tetrahydrochinolon oder ein  $\beta$ -Methyl-dihydro- $\gamma$ -carbostyryl von der Form II:



Die von der Sublimation und von der Analyse übrig gebliebene Substanz (0.3 g) wurde mit der zur Oxydation zweier Methylene zu Carboxylen erforderlichen Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt. Dabei zeigte sich, dass der Körper gegen Permanganat in der Kälte beständig ist; denn erst beim längeren Erhitzen auf dem Wasserbade trat Entfärbung der Permanganatlösung ein.

Die Substanz war nach der Oxydation mit Diazlösung nicht mehr combinirbar. Die weitere Untersuchung behalten wir uns vor.

Condensation von Anilin-chlorhydrat mit Benzaldehyd und Cyankalium.

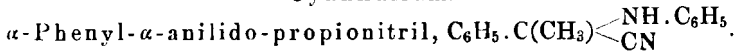


Cech<sup>1)</sup> stellte zuerst diesen Körper dar durch Einwirkung von Blausäure auf Benzylidenanilin.

Tiemann hatte ihn durch Lösen von Anilin in wenig Alkohol, Hinzufügen von Benzaldehydcyanhydrin in molekularem Verhältniss und Erhitzen des Gemisches auf 100° in einer verschlossenen Selterwasserflasche erhalten.

13,7 g fein gepulvertes Anilinchlorhydrat wurden mit 7 g zerriebenem 98-procentigem Cyankalium und 11.8 g Benzaldehyd in 20 g Aether zusammengebracht. Nach einer halben Stunde erwärmte sich das öfters durchgeschüttelte Gemisch. Beim Verdunsten des Aethers wurde es dann fest, und nach drei Tagen krystallinisch. Dieselbe Reinigungsmethode, wie sie für das Anilidoisobuttersäurenitril benutzt wurde, diente dann zur Reinigung der Substanz. Die Ausbeute betrug 20.0 g = 90.13 pCt. der Theorie. Der Körper stimmt in seinen Eigenschaften mit der von Cech und Tiemann beschriebenen Substanz überein. Schmp. 84–85°.

Condensation von Anilin-chlorhydrat mit Acetophenon und Cyankalium.



Diesen Körper erhielt schon Otto Jacoby<sup>2)</sup> in der Weise, dass er die ätherische Lösung des Gemisches aus Acetophenon und Aceto-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 246 [1878].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1515 [1886].

phenoncyanhydrin in einer verschlossenen Selterwasserflasche mehrere Stunden bei 40–50° mit so viel Anilin digerirte, als etwa der Umwandlung von zwei Dritteln des zum Versuch angewandten Acetophenon in Acetophenoncyanhydrin entsprach.

Diese Verbindung wurde von uns in der Weise dargestellt, dass 27 g fein gepulvertes Anilinchlorhydrat, 14 g 98-procentiges Cyankalium, 24 g Acetophenon und 20 g Ligoïn zusammengegeben und geschüttelt wurden.

24 Stunden später wurde das krystallinisch ausgeschiedene Product abgesaugt und ausgewaschen; die gesammte Menge wurde schliesslich gereinigt durch Lösen in Aether und Ausfällen mit Ligoïn. In dieser Weise wurden 19 g = 43.18 pCt. der Theorie erhalten.

Wie sehr es bei dieser Darstellungsmethode auf das Suspensionsmittel ankommt, konnte man schon aus den verschiedenen Ausbeuten, welche bei der Darstellung des Anilidoisobuttersäurenitrils erhalten wurden, sehr klar ersehen. Es wird dies aber noch schärfer zum Ausdruck kommen bei dem nächsten Ansatz.

27 g Anilinchlorhydrat, 14 g Cyankalium und 24 g Acetophenon wurden mit 20 g Aether zusammengeschüttelt. Es trat keine Erwärmung ein. Nach acht Tagen erwies sich der Rückstand der ätherischen Lösung als unverändertes Acetophenon.

Der nach obigem Verfahren erhaltene Körper stimmte in seinen Eigenschaften mit den von Jacoby mitgetheilten überein, doch war sein Schmp. 155–156°, anstatt 152°, wie dieser angiebt. Zur Feststellung der Identität beider Verbindungen wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.1113 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{15}H_{14}N_2$ . Ber. N 12.61. Gef. N 12.82.

Hiernach liegt in der Verbindung Phenylanilidopropionitril vor.

#### Versuche zur Darstellung der Säure.

Jacoby war es nicht gelungen, das Nitril zur Säure zu verseifen. Es wurde hier versucht, ob die Verseifungsmethode von Bouveault und Gattermann zum Ziel führen würde.

10 g des Nitrils wurden zunächst zum Säureamid verseift und dann sofort weiter behandelt mit Nitrosylschwefelsäure. Beim späteren Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser merkte man einen ziemlich starken Acetophenongeruch. Dann wurde diese Lösung während sechs Stunden auf dem Wasserbade bei 55° gehalten und nochmals mit Wasser stark verdünnt. Dabei schied sich eine braune, schmierige Masse ab, die an den Glaswänden bald fest wurde.

Eine von dieser Abscheidung abgetrennte Probe der Mutterlauge liess sich diazotiren und mit R-Salzlösung combiniren. Neben einem gelbrothen Farbstoff, wie man ihn bekommt durch Kuppeln von Benzoldiazoniumchlorid



mit R-Salz, war auch noch ein anderer, blauer entstanden, welcher dem aus Tetrazobenzidin erhältlichen ähnlich ist. Offenbar hat also eine theilweise Oxydation des zunächst entstandenen Anilins stattgefunden. Aus dem stark verharzten Reactionsproduct wurden isolirt das bereits von Jacoby erhaltene Säureamid vom Schmp.  $119^{\circ}$  und eine Substanz von säureartigem Charakter, deren Schmp. (nicht ganz scharf) bei ca.  $109^{\circ}$  lag.

Ein anderer Versuch, durch die Gattermann'sche Methode die Säure zu erhalten, wobei 5 g des Nitrils gleich in heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit 10-procentiger Natriumnitritlösung allmählich versetzt wurden, gab nur 1.2 g Triphenylbenzol vom Schmp.  $169-170^{\circ}$ , das schon Jacoby als Verseifungsproduct des Säureamids erhalten hatte.

Die Versuche zur Condensation von Acetessigester-cyanhydrin mit Anilin und von Acetessigester mit Anilinchlorhydrat und Cyankalium scheiterten bisher an der grossen Zersetzlichkeit des Condensationsproductes, das schon Schiller-Wechsler<sup>1)</sup> darzustellen vergeblich bemüht gewesen ist, und das von uns nur in Form des Chlorhydrates (?) gewonnen werden konnte.

#### Condensation von *o*-Toluidin-chlorhydrat mit Aceton und Cyankalium.

a) Fein gepulvertes *o*-Toluidinchlorhydrat (14 g) und Cyankalium (7 g) wurden mit Aceton (5.8 g) und 20 g Aether zusammen gemischt, geschüttelt und einige Tage stehen gelassen. Die Ausbeute betrug nur 1.5 g.

b) Derselbe Ansatz, nur mit dem Unterschied, dass 30 g Ligroïn anstatt Aether verwendet wurden, erwärmte sich sofort. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Ganze mit Aether aufgenommen und mit Chlorwasserstoffgas das salzsaure Salz aus dieser Lösung gefällt. Durch Zersetzen dieses Salzes mit Wasser erhielt man das Nitril in krystallinischem Zustande zurück. Die Ausbeute an reinem Product betrug diesmal 10 g = 50.55 pCt. der Theorie.

c) Ein dritter Ansatz in 30 g Benzol gab nur 7 g Ausbeute = 40.44 pCt. der Theorie.

#### Condensation von *o*-Toluidin mit Aceton-cyanhydrin.

*o*-Toluidin ( $\frac{2}{10}$  Mol.-Gew.) wurde mit  $\frac{2}{10}$  Mol.-Gew. Acetoncyanhydrin zusammengeschüttelt. Nach einigen Tagen wurde aufgearbeitet. Dabei wurden nur 2.5 g Nitril erhalten.

Für die Reinigung dieses Körpers erwies sich am zweckmässigsten das Lösen in wenig absolutem Alkohol und Ausfällen mit Wasser unter Eiskühlung, nachdem man vorher die Lösung mit Thierkohle behandelt hatte.

Der nach den beiden letzten Verfahren erhaltene Körper bildet sehr schwach violett gefärbte Nadeln, ist ungemein zersetzlich, wodurch sich wahrscheinlich die schlechten Ausbeuten erklären, schmilzt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1038 [1885].

bei 78—79°, ist in Alkohol, Aether, Benzol löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich. In verdünnter Salzsäure löst er sich ebenfalls, wird aber sehr leicht dabei verändert.

0.1041 g Sbst.: 0.2888 g CO<sub>2</sub>, 0.0763 g H<sub>2</sub>O. — 0.1052 g Sbst.: 15.5 ccm N (25°, 755 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.86, H 8.05, N 16.09.

Gef. » 75.68, » 8.14, » 16.31.

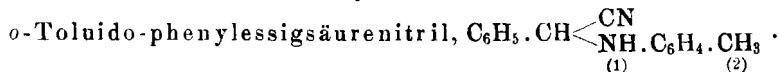
Das durch Verseifen des Nitrils erhaltene Amid wurde aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Es ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich, weniger in Ligroin, und schmilzt zwischen 131—132°.

0.1347 g Sbst.: 0.3397 g CO<sub>2</sub>, 0.1016 g H<sub>2</sub>O. — 0.0526 g Sbst.: 14.71 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.75, H 8.33, N 14.58.

Gef. » 68.79, » 8.38, » 14.71.

Condensation von *o*-Toluidin-chlorhydrat mit Benzaldehyd und Cyankalium.



Diese Verbindung wurde von Sachs<sup>1)</sup> aus Benzaldehydcyanhydrin, *o*-Toluidin und Alkohol durch Erhitzen im Rohr bei 100° erhalten.

Es wurden 14 g *o*-Toluidinchlorhydrat und 7 g Cyankalium in fein zerriebenem Zustande zu 11.8 g Benzaldehyd in 20 g Aether gegeben und zusammengeschüttelt. Schon nach wenigen Minuten trat Erwärmung ein, und nach vier Tagen hinterliess der Aether ein krystallinisches Gemisch. Die Ausbeute an fast reinem Product betrug 12 g, also 50 pCt. der Theorie.

Der Körper wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Er stellt schwach rosa gefärbte Blättchen dar, löst sich in Aether, Alkohol und Benzol; in Wasser und Ligroin ist er unlöslich und schmilzt in reinem Zustande bei 72—73°. (Sachs 71°). Durch Verseifung wurde das Amid in üblicher Weise erhalten. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erscheint der Körper in kleinen, weissen Nadeln vom Schmp. 125—126°. Er ist in Aether löslich, weniger in Alkohol und Ligroin.

0.1084 g Sbst.: 0.2990 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O. — 0.1176 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 758 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 6.67, N 11.69.

Gef. » 75.23, » 7.14, » 11.51.

#### Darstellung der Säure.

Um mit vollkommener Sicherheit nachzuweisen, dass das erwartete Nitril vorlag, wurden 0.5 g des Säureamids mit 5 ccm con-

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1901, I, 686.

centrirter Salzsäure im Probirröhrchen auf dem Wasserbade 12 Stunden lang erwärmt. Auf diese Weise wurde ein Körper erhalten, welcher, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wie die von Stöckenius<sup>1)</sup> aus Phenylbromessigsäure und *o*-Toluidin erhaltene Säure bei 142—143° schmolz, sich in Alkohol und Aether löste, während er in Wasser schwer löslich war.

Condensation von *p*-Toluidin-chlorhydrat mit Aceton und Cyankalium.

14 g salzsaures *p*-Toluidin wurden in pulverisirtem Zustande mit 7 g ebenfalls fein verriebenem Cyankalium zu 5.8 g Aceton in 30 g Aether gegeben. Durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus heissem Ligoïn erhielt man 14 g = 80.04 pCt. der Theorie einer Substanz, die feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 73—74° bildete. Sie ist in Alkohol, Benzol, Aether löslich, in kaltem Ligoïn sehr schwer löslich, in Wasser unlöslich.

Condensation von *p*-Toluidin mit Aceton-cyanhydrin.

$\frac{1}{10}$  Mol. Gew. *p*-Toluidin wurde mit  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. ätherischer Aceton-cyanhydrinlösung geschüttelt. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 11.5 g = 66.0 pCt. der Theorie.

0.1030 g Sbst.: 0.2871 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O. — 0.2182 g Sbst.: 30.9 ccm N (17°, 753 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.86, H 8.05, N 16.09.

Gef. » 76.03, » 8.17, » 16.07.

Das durch Verseifung des Nitrils erhaltene Säureamid ist in Alkohol löslich, in Aether schwer, in Ligoïn und kaltem Benzol fast unlöslich. Durch Auskrystallisiren aus heissem Benzol bekam man feine, weisse Nadeln mit dem Schmp. 141—143°.

0.1347 g Sbst.: 0.3397 g CO<sub>2</sub>, 0.1016 g H<sub>2</sub>O. — 0.1637 g Sbst.: 21.2 ccm N (20°, 751 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.75, H 8.33, N 14.58.

Gef. » 68.79, » 3.44, » 14.64.

Condensation von *p*-Toluidin-chlorhydrat mit Benzaldehyd und Cyankalium.

*p*-Toluido-phenylessigsäurenitril, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sup>(1)</sup>< $\begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{matrix}$ (4)

Dieser Körper ist zuerst von Schleusser<sup>2)</sup>, dann von Sachs<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Benzaldehydcyanhydrin und *p*-Toluidin erhalten worden.

<sup>1)</sup> Jahresber. 1870, 781.

<sup>2)</sup> Dissert., Heidelberg 1893.

<sup>3)</sup> Chem. Centralblatt 1902, II, 1192.

Zu seiner Darstellung wurden 14.6 g *p*-Toluidinchlorhydrat, 7 g fein gepulvertes Cyankalium und 11 g Benzaldehyd zu 30 g Aether gegeben. Nach einiger Zeit trat geringe Erwärmung ein. Drei Tage danach waren schon Krystalle in dem Gemisch vorhanden. Man bekam durch Umkrystallisiren aus Alkohol schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 108—109°. Die Ausbeute betrug 12 g = 58.8 pCt. der Theorie.

Der Körper stimmt mit der von Schleusser und Sachs erhaltenen Verbindung überein. Das in üblicher Weise erhaltene Säureamid ist in Alkohol, Benzol, Aceton leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Beim Lösen in Alkohol und Verdünnen mit Wasser schieden sich kleine, glänzende Blättchen ab, welche schwach rosa schimmerten. Der Schmelzpunkt dieser Substanz war 113—114°.

0.1074 g Sbst.: 0.2954 g CO<sub>2</sub>, 0.0640 g H<sub>2</sub>O. — 0.0594 g Sbst.: 6.1 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 6.67, N 11.69.  
Gef. » 75.03, » 6.67, » 11.68.

Es wurde dann versucht, salzsaures *p*-Toluidin mit *p*-Nitrobenzaldehyd und Cyankalium zu condensiren nach dem schon mehrmals geschilderten Verfahren.

Die erhaltene Substanz erwies sich aber als *p*-Nitrobenzyliden-*p*-toluidin vom Schmp. 124—125°, welches Ullmann und Weintraube<sup>1)</sup> schon erhalten haben. Die Analyse stimmte ebenfalls auf den genannten Körper.

#### Condensation von *m*-Xylidin-chlorhydrat mit Aceton und Cyankalium.

Ein Zehntel Mol.-Gew. *m*-Xylidinchlorhydrat wurde mit der äquivalenten Menge Cyankalium und Aceton zusammengeschüttelt. Es trat dabei geringe Erwärmung ein, und nach einiger Zeit setzten sich kleine Wassertropfen auf dem Boden des Kolbens ab, ein Beweis dafür, dass eine Reaction stattgefunden hatte. Auch gab *p*-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung, mit dem Reaktionsgemisch combinirt, einen anderen Farbstoff als mit *m*-Xylidin selbst. Beim Verdunsten des Aethers konnte man prächtige, lange Nadeln erhalten, die aber schon am nächsten Tage im Eisschrank und Exsiccator zersetzt waren.

Es wurden noch mehrere derartige Versuche angestellt, jedoch ohne besseres Resultat. Desgleichen wurde probirt, *m*-Xylidin mit Acetoncyanhydrin zu condensiren. Auch hier war es unmöglich, das Nitril, welches unzweifelhaft entsteht, zu isoliren. Es stellt also eine ungemein zersetzliche Verbindung dar.

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1903, I, 1268.

### Condensation von *p*-Amidophenol mit Aceton und Cyankalium.

14 g *p* Amidophenolchlorhydrat und 7 g Cyankalium wurden fein gepulvert zu 5.8 g Aceton in 15 g Ligroin gegeben. Eine Erwärmung des geschüttelten Gemisches fand fast sofort statt. Nach 24 Stunden wurde aufgearbeitet. Die Hauptmenge des Productes konnte man durch Natronlauge in Lösung bringen. Nur ein sehr geringer Theil blieb dabei ungelöst, der sich aber gleichfalls als Nitril erwies. Es musste demnach bei ihm die Hydroxylgruppe des Amidophenols in Reaction getreten sein. Trotz wiederholter Versuche war es aber unmöglich, ein solches Nitril im Reaktionsgemisch wieder aufzufinden. Diese Beobachtung gab indes Veranlassung zu den unten beschriebenen Versuchen mit Phenol, Resorcin u. s. w.

Das in Natronlauge lösliche Nitril wurde mit Essigsäure wieder ausgefällt; es wurde nachher wiederholt in Aether gelöst und mit Ligroin zur Abscheidung gebracht.

Die Ausbeute an nicht ganz reinem Product betrug 12 g = 68.1 pCt. der Theorie.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Aceton leicht löslich, in Benzol schwerer, in Ligroin fast unlöslich. Er bildet kleine, glänzende, fast weisse Blättchen, welche den Schmp. 137° zeigen. In Natronlauge löst er sich auf. Diese Lösung nimmt an der Luft rasch eine violette Färbung an. Die Substanz ist sehr empfindlich gegen verdünnte Salzsäure und zersetzt sich sehr rasch an der Luft.

### Condensation von *p*-Amidophenol mit Aceton-cyanhydrin.

$\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. *p*-Amidophenol wurde fein gepulvert und mit  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Acetoncyanhydrin geschüttelt; nach drei Wochen war der Aether verdunstet und das Reactionsproduct in Gestalt eines festen krystallinischen Kuchens vorhanden. Beim Umkrystallisiren fiel der Körper in Nadeln aus. Er wurde mit Hilfe von Benzol und Ligroin weiter gereinigt.

Die Ausbeute, die anfangs fast quantitativ war, wurde durch das Reinigen sehr herabgemindert.

0.1001 g Sbst.: 0.2494 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O. — 0.1047 g Sbst.: 14.5 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.18, H 6.82, N 15.91.

Gef. » 67.96, » 6.83, » 16.17.

### Condensation von *p*-Amidophenol-chlorhydrat mit Benzaldehyd und Cyankalium.

*p*-Oxyanilido-phenylelessigsäurenitril, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> CH  $\begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix}$  <sup>(1)</sup> <sup>(4)</sup>

Um das  $\alpha$ -Cyanobenzyl-*p*-amidophenol zu erhalten, erbitzte Sachs<sup>1)</sup> 15 g *p*-Amidophenol mit 6.1 g Mandelsäurenitril und 15 ccm wasserfreiem Aceton im Rohr 2 $\frac{1}{2}$  Stunden auf 100°. Er bekam einen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2346 [1902].

Körper, der unscharf zwischen 175—180° schmolz und schon beim Erwärmen auf 50—60° Blausäure abspaltete.

Um diesen Körper zu erhalten, wurden 14 g *p*-Amidophenolchlorhydrat und 7 g Cyankalium fein gepulvert zu einer Lösung von 11.8 g Benzaldehyd in 15 g Ligroin gegeben. Die Reaction war so heftig, dass eine theilweise Zersetzung eintrat.

Derselbe Ansatz wurde deshalb nochmals, aber mit Benzol bereitet, wobei die Reaction weniger heftig war. Nach 24 Stunder wurde das Benzol, welches nachher beim Verdunsten nur einen geringen Rückstand hinterliess, von einer krystallinischen Ausscheidung abgesaugt. Diese wurde nach der Reinigung in Aether gelöst und aus diesem mit Ligroin in Gestalt hellgelber, feiner Nadeln ausgefällt. Diese haben den Schmp. 113—114°. Dieser Unterschied gegenüber dem von Sachs angegebenen Schmp. 175—180° ist wahrscheinlich auf die Zersetzlichkeit dieses Körpers zurückzuführen, denn die Analyse ergab folgende richtige Werthe:

0.1186 g Sbst.: 0.3250 g CO<sub>2</sub>, 0.0588 g H<sub>2</sub>O. — 0.0865 g Sbst.: 9.5 ccm N (21°, 754 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 5.36, N 12.50.

Gef. » 74.75, » 5.55, » 12.40.

Der Körper ist in Aether, Alkohol, Pyridin leicht löslich, in Benzol und Ligroin fast unlöslich. Die Ausbeute betrug 20 g = 89.4 pCt. der Theorie. Die Verseifung führte zum Säureamid, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, kleine Nadeln vom Schmp. 142° bildete, die sich rasch an der Luft braun färbten, in Aether und heissem Benzol wenig löslich, in Ligroin unlöslich waren.

0.1013 g Sbst.: 0.2579 g CO<sub>2</sub>, 0.0524 g H<sub>2</sub>O. — 0.0743 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 742 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. » 69.42, » 5.79, » 11.48.

#### Condensation von *p*-Anisidin mit Aceton-cyanhydrin.

<sup>1</sup>/<sub>10</sub> Mol.-Gew. gepulvertes *p*-Anisidin wurden mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Mol.-Gew. Acetoncyanhydrin geschüttelt. Nach einigen Tagen wurde alles in Aether gelöst und Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die Ausscheidung wurde dann von Aether befreit und mit Wasser versetzt, wobei alles in Lösung ging. Es war jetzt keine Spur von Nitril nachzuweisen, obwohl man es in dem Reaktionsgemisch vor der Aufarbeitung nachgewiesen hatte. Aus Anisidinchlorhydrat Cyankalium und Aceton wurde es in reinem Zustande dargestellt, liess sich aber nicht lange im Exsiccator aufbewahren. Bei Luftabschluss veränderte es sich auch sehr bald; es musste schnell nach dem Abdunsten des Reinigungsmittels analysirt werden. Sein Schmp. ist 47—48°.

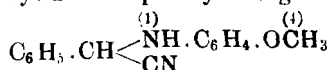
0,1121 g Sbst.: 0,2930 g CO<sub>2</sub>, 0,0699 g H<sub>2</sub>O. — 0,0890 g Sbst.: 11,2 ccm N (22°, 752 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 71,29, H 6,93, N 13,86.

Gef. » 71,45, » 6,92, » 14,41.

### Condensation von *p*-Anisidin-chlorhydrat mit Benzaldehyd und Cyankalium.

*p*-Methoxyanilido-phenylessigsäurenitril,



Scheitz<sup>1)</sup> gewann diesen Körper aus der in Aether gelösten Benzylidenverbindung des *p*-Anisidins durch Zutropfenlassen von Blausäure unter Eiskühlung.

Man erhält den Körper glatter, wenn man 16 g *p*-Anisidinchlorhydrat und 7 g feingepulvertes Cyankalium zu 11,8 g Benzaldehyd in 15 g Benzol giebt. Es tritt sofort eine Erwärmung ein. Nach 4 Stunden wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und von den Krystallen abgesaugt. Man erhält den Körper rein in Form farbloser, kleiner Nadeln durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Wasser oder Ligroin. Er ist in Pyridin, Aceton, Aether löslich und gegen Temperaturerhöhung ziemlich empfindlich.

Die Ausbeute betrug 23 g, war also fast theoretisch (23,8 g).

Ein zweiter Ansatz wurde in Aether vorgenommen, nach 24 Stunden Chlorwasserstoffgas in das Gemisch eingeleitet, die krystallinisch ausgeschiedene Masse dann abg. saugt, ausgewaschen und zum Schluss aus Alkohol und Ligroin umkrystallisirt. Die Ausbeute war 21 g = 88,3 pCt. der Theorie.

Die so erhaltene Verbindung schmolz nicht, wie es Scheitz angiebt, bei 85°, sondern bei 73—74°. Da die Benzylidenverbindung ihren Schmp. bei 72° hat, so ist anzunehmen, dass, wenn man bei dieser Bestimmung langsam erhitzt, sich Blausäure abspaltet und diese die Benzylidenverbindung hinterlässt.

Um sicher zu sein, dass das Nitril vorlag, wurde daraus das schon von Scheitz erhaltene Säureamid dargestellt. Man erhielt eine weisse Substanz, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als das von Scheitz beschriebene Säureamid mit dem Schmp. 120° erwies.

### Condensation von *p*-Phenylendiamin-chlorhydrat mit Aceton und Cyankalium.

19 g *p*-Phenylendiamindichlorhydrat wurden, fein pulverisirt, mit 5,8 g Aceton in 20 g Benzol gut geschüttelt. (Es wurden  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. *p*-Phenylendiamindichlorhydrat und  $\frac{2}{10}$  Mol.-Gew. Cyankalium angewendet, damit  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Blausäure unbenutzt in Freiheit gesetzt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2706 [1898].

würde und sich  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. *p*-Phenylendiaminchlorhydrat mit  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Aceton und  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Kaliumcyanid in normaler Weise condensirt.) Nach einigen Minuten trat geringe Erwärmung ein. 24 Stunden später wurde das Gemisch aufgearbeitet. Der Körper ist in Alkohol, Ligroin, Aether, Benzol schwer löslich, leicht aber in Pyridin, woraus er sich durch Wasser in Form kleiner Nadeln ausscheiden lässt. Der Schmp. ist 157—158°. Die Verbindung konnte nicht analysirt werden, da sie sich im Exsiccator zersetzte.

#### Condensation von *p*-Phenylendiamin-chlorhydrat mit Benzaldehyd und Cyankalium.

Sachs<sup>1)</sup> war es nicht gelungen, aus *p*-Phenylendiamin und Mandelsäurenitril ein Condensationsproduct, welches nur eine Cyanobenzylgruppe im Molekül enthielt, darzustellen. Er konnte nur ein solches mit zwei Cyanobenzylgruppen erhalten.

In der Hoffnung, dass dies nach der hier angewandten Methode vielleicht gelingen würde, wurde  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. *p*-Phenylendiamindichlorhydrat mit  $\frac{2}{10}$  Mol.-Gew. Cyankalium (aus demselben Grunde wie vorher) und  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Benzaldehyd in 25 g Benzol gemischt. Nach 24 Stunden erstarrte das Gemisch zu einer grauen Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin erwies sich die Substanz doch als diejenige, welche Sachs schon erhalten hatte (mit zwei Cyanobenzylgruppen), mit dem Schmp. 163° und denselben Eigenschaften. Die Ausbeute war 19 g.

Zu gleicher Zeit war ein anderer Ansatz gemacht worden mit  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. *p*-Phenylendiamindichlorhydrat und je  $\frac{2}{10}$  Mol.-Gew. Cyankalium und Benzaldehyd in 20 g Benzol. Die Reaction machte sich fast sofort bemerkbar durch eine geringe Erwärmung. Nach 24 Stunden war das Gemisch zu einer gelbbraunen, krystallinischen Masse erstarrt. Diese wurde abgesaugt und gereinigt. Ihr Schmelzpunkt war der von Sachs angegebene, nämlich 163°. Die Ausbeute war nahezu quantitativ: 32 g anstatt 33.8 g. Die Verseifung zum Amid verlief nicht ganz glatt. Nach wiederholter Reinigung hatte das Säureamid den Schmp. 200°, aber unscharf.

$C_{22}H_{22}O_2N_4$ . Ber. C 70.59, H 5.88.

Gef. » 70.75, » 5.88.

#### Condensation von einem Mol.-Gew. *m*-Toluyldiamin mit zwei Mol.-Gew. Aceton-cyanhydrin.

$\frac{1}{20}$  Mol.-Gew. *m*-Toluyldiamin und  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. Aceton-cyanhydrin wurden zusammengeschüttelt. Nach dem Verdunsten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3339 [1902].



des Aethers hinterblieb eine krystallinische Masse. Die Basicität dieses Körpers ist durch die Anlagerung von zwei Mol.-Gew. Acetoncyanhydrin so weit abgeschwächt, dass er nicht mehr in Salzsäure löslich ist. In gereinigtem Zustande bildete das Nitril kleine, glänzende Nadeln, welche sich an der Luft sehr schnell rosa färbten und trübe wurden, ohne ihren Schmp. 85—86° zu ändern.

Dass der Körper ein Dinitril war, erwies sich dadurch, dass er sich nicht diazotiren und mit R-Salzlösung kuppeln liess. Ausserdem hat der Farbstoff, den man mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung bekommt, eine gelbere Färbung und nicht die eigenthümliche graue Oberflächenfarbe, wie der des Mononitrils. Der endgültige Aufschluss über das Vorliegen eines Dinitrils wurde durch die folgende Analyse gegeben.

0.1052 g Sbst.: 0.2713 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O. — 0.0664 g Sbst.: 13.0 ccm N (23°, 758 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 70.31, H 7.81, N 21.87.

Gef. » 70.33, » 7.55, » 22.00.

Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, in Ligroïn weniger und in Wasser garnicht. Die Ausbeute war 6.3 g = 50 pCt. der Theorie. Das entsprechende Amid bildete kleine, weisse Warzen, welche bei 200° schmolzen. Die geringe Ausbeute erlaubte keine Analyse.

Condensation von einem Mol.-Gew. *m*-Toluyldiamin mit einem Mol.-Gew. Aceton-cyanhydrin.

<sup>3</sup>/<sub>10</sub> Mol.-Gew. *m*-Toluyldiamin (39 g) und <sup>3</sup>/<sub>10</sub> Mol.-Gew. Acetoncyanhydrin, zusammengeschüttelt, geben nach acht Tagen eine feste, krystallinische Masse. Sie wurde mit Wasser angerieben, dann abgesaugt, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumbicarbonat theilweise neutralisirt. Es schied sich dabei eine rothe Schmiere aus, aus der nach mehrmaligem Lösen in Aether, Schütteln mit Thierkohle und Ausfällen mit Ligroïn noch 4 g Nitril erhalten werden konnten. Die Hauptmenge des letzteren wurde aus dem neutralen Filtrat durch weiteren Zusatz von Bicarbonat gefällt. Nach der Reinigung bildet es weisse Nadeln vom Schmp. 90—91°.

Die Ausbeute an reinem Product betrug im ganzen 39 g = 83 pCt. der Theorie.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton leicht löslich, in Ligroïn schwerer. In verdünnter Salzsäure löst er sich sehr leicht, ist aber dagegen sehr empfindlich. Im allgemeinen stellt er sich als ein sehr zersetzlicher Körper dar, welcher in farblosen Nadeln krystallisirt. Diese bräunen sich aber sehr schnell an der Luft.

0.1097 g Sbst.: 0.2812 g CO<sub>2</sub>, 0.0800 g H<sub>2</sub>O. — 0.1150 g Sbst.: 23.2 ccm N (23°, 754 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 69.84, H 7.94, N 22.22.  
Gef. » 69.92, » 8.16, » 22.55.

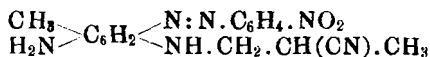
#### Versuch zur Triazinbildung.

Es wurde beobachtet, dass, wenn man den Farbstoff aus diesem Nitril und *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit concentrirter Schwefel- oder Salz-Säure schwach erhitzte, eine Farbenänderung, sogar nahezu eine Entfärbung, eintrat. In der Meinung, dass dieser Vorgang auf die Bildung eines Triazins zurückzuführen wäre, wurden 9 g Nitril bei schwach saurer Reaction auf Congo-Papier mit der theoretischen Menge *p*-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung combinirt. Dabei entstand ein rothgelber Farbstoff, welcher sich gleich krystallinisch ausschied und eine eigenthümliche graue Oberflächenfarbe besaß. Ein Theil des letzteren wurde in heissem, absolutem Alkohol gelöst, durch Zusatz von Wasser ausgeschieden und zur Analyse gebracht.

0.0996 g Sbst.: 0.2205 g CO<sub>2</sub>, 0.0490 g H<sub>2</sub>O. — 0.0587 g Sbst.: 13.0 ccm N (23°, 757 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 60.35, H 5.33, N 24.85.  
Gef. » 60.39, » 5.51, » 24.86.

Zu bemerken ist noch, dass dieser Farbstoff im Gegensatz zu dem Nitril sehr beständig zu sein scheint. Er verhält sich gegen Säuren wie ein gewöhnlicher Azofarbstoff. Seine Formel wäre der Analyse nach:



Die Hauptmenge des Farbstoffes wurde mit concentrirter Schwefelsäure bis zur fast vollkommenen Lösung angerieben, dann  $\frac{3}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei wurde keine Abspaltung von Blausäure, wohl aber eine Gasentwicklung bemerkbar, und die Lösung färbte sich dunkelbraun. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei 7.5 g eines dunkelbraunen Körpers (I) sich abschieden. Von diesem wurde abgesaugt, die Mutterlauge dann mit Natronlauge versetzt, bis sie eben noch sauer reagirte. Dabei entstand wieder ein dunkelbrauner Niederschlag (II), 2 g. Nachdem dieser abgesaugt war, wurde die Mutterlauge bis zur vollkommen neutralen Reaction weiter mit Natronlauge versetzt. Ein starker Ammoniakgeruch machte sich dabei bemerkbar, ein Beweis, dass aus dem Nitril eine Säure entstanden war; gleichzeitig erfolgte noch eine weitere dunkelbraune Ausscheidung (III), 1 g. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge bis zur ätzalkalischen Reaction fiel nichts mehr aus. Alle drei entstandenen Niederschläge lösten sich beim Erhitzen mit Natronlauge und fielen beim Versetzen mit Essigsäure wieder aus. Sie sind ausserdem alle drei in Pyridin löslich und lassen sich durch Zusatz von viel Wasser wiedergewinnen.

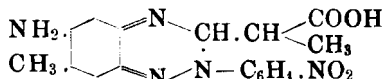
Analyse der Ausscheidung (I):

0.1008 g Sbst.: 0.2130 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O. — 0.0576 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 752 mm).

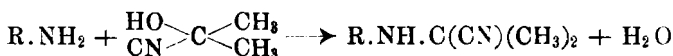
C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 57.46, H 4.79, N 19.72.

Gef. » 57.64, » 4.93, » 19.53.

Diese Zahlen stimmen überein mit der Formel:

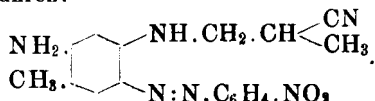


Die Entstehung dieses Körpers würde für die noch nicht vollkommen bestätigte Annahme von Bischoff sprechen, dass die Bildung von Nitrilen aus Aminen und Cyanhydrinen nicht, wie Tiemann es annimmt, nach der allgemeinen Formel:

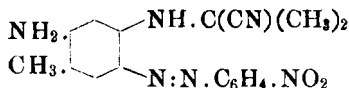


erfolgt, sondern dass eine Atomverschiebung stattfindet, die zu Nitrilen der Formel: R.NH.CH<sub>2</sub>.CH(CN).CH<sub>3</sub> führt.

Die Annahme von Bischoff würde für den oben genannten, aus dem erwähnten Nitril erhaltlichen Farbstoff zu der folgenden Constitutionsformel führen:

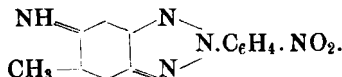


Diejenige von Tiemann hingegen würde die Formel



verlangen.

In diesem Falle wäre für das erhaltene Triazin noch folgende Formel denkbar, aber nicht eben wahrscheinlich:



Stickstoffbestimmungen der Substanzen II und III gaben ebenfalls 19.53 pCt. Stickstoff; sie waren also identisch mit der Ausscheidung I.

Das bei der Verseifung des Nitrils entstehende Amid bildete eine weisse, schleimige Masse, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol ziemlich leicht, in Ligroin schwerer löste. Am besten lässt man eine Benzollösung im Vacuumexsiccator verdunsten, da sonst nur eine Schmiere ausfällt. Der Schmp. liegt bei 169°. Die Substanz konnte wegen der winzigen Ausbeute nicht zur Analyse gebracht werden.

Condensation von einem Mol.-Gew. Benzidin mit zwei Mol.-Gew. Aceton-cyanhydrin.

9 g Benzidin ( $\frac{1}{20}$  Mol.-Gew.) wurden fein zerrieben mit  $\frac{1}{11}$  Mol.-Gew. Acetoncyanhydrin 48 Stunden lang geschüttelt und bildeten alsdann eine vollkommen feste Masse.

Die Prüfung mit Nitritlösung, welche mit dem Dinitril ja keine Diazoverbindung zu geben vermag, zeigte, dass neben geringen Mengen Mononitril in der Hauptsache Dinitril vorlag.

Das neue Product ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Es wurde gereinigt durch Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Ligroin, oder besser mit Wasser. Nach drei Umkrystallisationen wurde der Körper mit Alkohol-Aether angerieben, um das Pyridin zu entfernen.

0.0996 g Sbst.: 0.2756 g CO<sub>2</sub>, 0.0628 g H<sub>2</sub>O. — 0.0594 g Sbst.: 9.4 ccm N (24°, 755 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 75.47, H 6.92, N 17.61.

Gef. » 75.48, » 7.06, » 17.71.

Aus dem Nitril erhielten wir das Säureamid in Form kleiner, glänzender Blättchen. Diese sind nur in Pyridin löslich; daraus wurde der Körper mit Aether-Ligroin ausgefällt. Der Schmp. liegt über 255°.

0.0560 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 756 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 15.82. Gef. N 16.01.

Condensation von Phenylhydrazin mit Aceton-cyanhydrin.

Phenylhydrazido-isobuttersäurenitril,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{matrix}$

Dieses Product wurde zuerst von Reissert<sup>1)</sup> erhalten. Das erforderliche Acetoncyanhydrin hatte er dargestellt durch Einwirkung von nascirender Blausäure auf mit Aether verdünntes Aceton. »Da bei der eintretenden Reaction immer nur ein Theil des angewandten Phenylhydrazins umgewandelt wurde, so war die entstandene Verbindung stets mit viel freiem Phenylhydrazin gemengt, welches die Krystallisation derselben verhinderte. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, empfiehlt es sich, einen grossen Ueberschuss (etwa das Dreifache der berechneten Menge) von Acetoncyanhydrin anzuwenden.«

Der Körper wurde von uns dargestellt durch Zusammenschütteln der ätherischen Lösung des reinen Acetoncyanhydrins mit Phenylhydrazin in molekularer Menge. Eine Reaction fand sofort schon in der Kälte statt, wie durch die Temperaturerhöhung angezeigt wurde. Nach acht Tagen waren

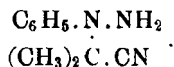
<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1459 [1884].

grosse, röthliche Prismen entstanden, die sich beim weiteren Stehen noch vermehrten. Nach 14 Tagen wurden sie von dem vorhandenen öligen Nebenproduct, das noch geringe Mengen Nitril enthielt, abgesaugt und mit Aether rasch ausgewaschen, wobei sie vollkommen weiss wurden.

Das Hauptproduct stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Reissert dargestellten Körper überein. Es schmilzt bei 70°.

Die Ausbeute von fünf verschiedenen Versuchen ergab sich zu 55.55 pCt. der Theorie an krystallinischem Körper und 30.15 pCt. an ölicher Substanz. Versuche, durch Erhitzen auf dem Wasserbade bei 35°, dann bei 55° während 24 Stunden, die Ausbeute an Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril zu erhöhen, blieben ohne Erfolg, obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch etwas beschleunigt wurde.

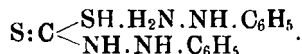
Reissert<sup>1)</sup> hatte auf Grund von Versuchen, auf welche hier nur hingewiesen werden kann, für diesen Körper die folgende Formel angenommen:



Eckstein<sup>2)</sup> fand, dass zweifellos das Nitril zusammengesetzt sein müsse nach der Formel:



Fischer<sup>3)</sup> und dann Liebermann<sup>4)</sup> erhielten schon in der Kälte aus Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin das sulfocarbazinsäure Phenylhydrazin von der Formel:



Enthielt das Nitril, wie Reissert es annimmt, eine primäre Amidogruppe, so sollte es mit Schwefelkohlenstoff eine analoge Verbindung geben.

In dieser Richtung angestellte Versuche lieferten sowohl in der Kälte, als bei 30° und 50° (während 12 Stunden) das Nitril zurück. Ebenso vergeblich waren die Versuche, Phenylhydrazin mit 2 oder 3 Mol. Acetoncyanhydrin zu condensiren; auch dieser Umstand spricht gegen das Vorhandensein einer primären Amidogruppe.

#### Condensation von Phenylhydrazin mit Acetessigester-cyanhydrin.

##### Bildung von Phenyl-methyl-pyrazolon.

G. Münch<sup>5)</sup> lagerte Blausäure an Acetessigesterphenylhydrazon an und bekam in dieser Weise eine braune, zähe Masse, die Neigung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1459 [1884].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3318 [1892]

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 190, 114.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 788 [1891].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 2071 [1892].

zur Krystallisation zeigte. Aus Benzol wurde die Substanz in nadel­förmig verzweigten Krystallen erhalten, deren Schmp. bei  $110^{\circ}$  lag.

Beim Zusammenschütteln von Phenylhydrazin und Acetessigester­cyanhydrin im molekularen Verhältniss wurde sofort eine Erwärmung wahrgenommen, und schon nach 24 Stunden hatten sich lange, ver­zweigte Nadeln gebildet, die sich beim längeren Stehen noch vermehrten. Nach 8 Tagen wurden die Krystalle abgesaugt und mit Aether ge­waschen.

Im reinen Zustande schmilzt der neue Körper bei  $127^{\circ}$ . Ob er mit dem von G. Münch erhaltenen identisch ist, erscheint daher fraglich.

Aus den Analysen:

$C_{10}H_{10}ON_3$ . Ber. C 68.96, H 5.75, N 16.09.  
Gef. » 69.10, 68.91, » 6.08, 5.79, » 16.18, 15.84,

ergiebt sich, dass die Substanz das von Knorr dargestellte Phenyl­methylpyrazolon ist. Sie hat denselben Schmelzpunkt und giebt, aus heissem Wasser umkrystallisirt, prachtvolle Nadeln. Ausserdem zeigt sie alle von Knorr<sup>1)</sup> für diese Verbindung angegebenen Reactionen.

Da es denkbar erschien, dass der Pyrazolonring vielleicht erst beim Um­krystallisiren aus heissem Benzol entstanden sein könnte, wurde noch ein Ansatz gemacht. Das Reactionsproduct wurde mit Aether aufgenommen und mit Essigsäure mehrmals durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers erhielt man wieder dieselbe Verbindung vom Schmp.  $127^{\circ}$ .

Es hatte auffallender Weise also schon bei gewöhnlicher Tempe­ratur eine Abspaltung von Wasser, Blausäure und Alkohol stattgefunden.

#### Condensation von $\alpha$ -Naphthylamin-chlorhydrat mit Aceton und Cyankalium.

17 g  $\alpha$ -Naphthylaminchlorhydrat und 7 g Cyankalium wurden fein ver­rieben zu 5.8 g Aceton und 40 g Ligroin gegeben und das Ganze durchge­schüttelt. Nach drei Tagen wurde Wasser hinzugefügt. Die Ligroinlösung gab beim Verdunsten grosse, weisse Prismen (aber in kleiner Menge) eines Körpers, der sich später als das Nitril erwies. Eine mittlere, dunkle Schicht wurde erst nach dem Verdunsten des Ligroins fest. Mit Aether liess sich das Nitril extrahiren. Dieses wurde wiederholt in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, wobei gekühlt werden musste, da sich sonst der Körper zersetzte.

Er wurde auf diese Weise in Form farbloser Nadeln vom Schmp.  $63-64^{\circ}$  erhalten, die sich schnell an der Luft blauviolett färbten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 548 [1884].

Sie sind in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin, Aceton löslich, schon gegen Wasser empfindlich und sehr zersetzlich bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure. Die Ausbeute betrug daher nur 2 g.

Ein zweiter Ansatz wurde in Benzol ausgeführt. Die Ausbeute war diesmal 6 g.

Condensation von  $\alpha$ -Naphthylamin mit Aceton-cyanhydrin.

$\alpha$ -Naphthylamin ( $\frac{1}{10}$  Mol.) wurde fein gepulvert mit Acetoncyanhydrin ( $\frac{1}{10}$  Mol.) geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die Reinigung, wie oben angegeben, vorgenommen. Die Ausbeute war nur 1.5 g.

Dieser Körper stimmt in seinen Eigenschaften mit dem eben beschriebenen überein.

0.1038 g Sbst.: 0.3040 g CO<sub>2</sub>, 0.0613 g H<sub>2</sub>O. — 0.1230 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.00, H 6.67, N 13.33.  
Gef » 79.89, » 6.56, » 13.08.

Das durch Verseifung gewonnene Säureamid bildete nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 129—130°.

0.1092 g Sbst.: 0.2939 g CO<sub>2</sub>, 0.0662 g H<sub>2</sub>O. — 0.1195 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 756 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 73.68, H 7.02, N 12.28.  
Gef. » 73.42, » 6.79, » 12.21.

Condensation von  $\beta$ -Naphthylamin-chlorhydrat mit Aceton und Cyankalium.

17 g  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydrat und 7 g Cyankalium wurden in feinpulvrigem Zustande zu 5.8 g Aceton in 35 g Ligroin gegeben und gut geschüttelt. Nach einiger Zeit fand eine kleine Erwärmung statt. Die krystallinische Masse wurde dann mit Wasser versetzt und das dabei hinterbleibende krystallinische Pulver abgesaugt. Der abgesaugte Körper wurde mehrfach in Aether gelöst und mit Ligroin ausgefällt, bis der Schmelzpunkt bei 106—107° constant blieb.

Die Ausbeute an reinem Product betrug 20 g, war also nahezu quantitativ.

Die Verbindung ist wesentlich beständiger als diejenige aus  $\alpha$ -Naphthylamin; daher wohl die bessere Ausbeute.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Aceton löslich, unlöslich in Ligroin.

Condensation von  $\beta$ -Naphthylamin mit Aceton-cyanhydrin.

Eine Mischung aus je  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. der beiden Componenten wurde gut geschüttelt. Die Ausbeute betrug 17 g = 77.3 pCt. der Theorie. Der Körper

stimmte in seinen Eigenschaften mit dem nach der ersten Methode dargestellten überein.

0.1038 g Sbst.: 0.3040 g CO<sub>2</sub>, 0.0613 g H<sub>2</sub>O. — 0.0992 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 756 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.00, H 6.67, N 13.33.  
Gef. » 79.89, » 6.61, » 13.15.

Das durch Verseifung des Nitrils erhaltene Amid bildet kleine, glänzende, weisse Blättchen vom Schmp. 168—169°, welche sich an der Luft schnell bräunten, ohne ihren Schmelzpunkt zu verändern. Es ist löslich in Aceton und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Die Lösung in Alkohol fluorescirt wie die des  $\beta$ -Naphthylamins.

0.0680 g Sbst.: 0.1838 g CO<sub>2</sub>, 0.0123 g H<sub>2</sub>O. — 0.0901 g Sbst.: 10.3 ccm N (23°, 756 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 73.68, H 7.02, N 12.28.  
Gef. » 73.73, » 6.96, » 12.24.

Die durch directe Verseifung des Nitrils mit concentrirter Salzsäure erhaltene Carbonsäure erwies sich als die von Bischoff und Mintz<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellte  $\beta$ -Naphthylamido- $\beta$ -isobuttersäure mit dem Schmp. 187—188°.

#### Condensation von $\beta$ -Naphthylamin-chlorhydrat mit Benzaldehyd und Cyankalium.

Sachs<sup>2)</sup> erhielt diesen Körper durch Condensation von  $\beta$ -Naphthylamin mit Mandelsäurenitril. Wir suspendirten 17 g  $\beta$ -Naphthylamin-chlorhydrat und 7 g 98 proc. Cyankalium mit 11.8 g Benzaldehyd in 20 g Benzol. Nach einiger Zeit erwärmte sich das Gemisch etwas beim Schütteln. Nach 24 Stunden war alles zu einer gelblichen, krystallinischen Masse erstarrt. Diese wurde mit Wasser angerührt und abgesaugt. Der Körper stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Sachs dargestellten Product überein. Der Schmelzpunkt ist 119°. Die Ausbente betrug 25 g, ist also quantitativ.

#### Verseifung zum Säureamid.

Das Nitril wurde erst in concentrirter Schwefelsäure gelöst, wobei sich das Gemisch erwärmte. Nach 24 Stunden gab die Lösung, in Wasser gegossen, eine Ausscheidung von weissen, klebrigen Flocken,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2349 [1892].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 333 [1902].



die zu festen, undurchsichtigen Krystallen beim Abkühlen erstarrten. Das Product erwies sich als eine Sulfonsäure des Nitrils.

Ein zweiter Ansatz in 80-proc. Schwefelsäure hatte nach 8 Tagen noch keine Veränderung erlitten. Es wurden dann noch 3 Mal an drei auf einander folgenden Tagen 5 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, bis man (durch Feststellung des Schmelzpunktes) die Gewissheit erhalten hatte, dass kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden war. Auch die Reindarstellung des Amids nach der Verseifung verursachte einige Schwierigkeiten. Im Rohproduct fand sich ein alkalionlöslicher Körper, der, aus heissem Benzol umkrystallisirt, ein schwach rosa gefärbtes Pulver bildete, welches sich bei 130° bräunte und bei 255° schmolz. Die geringe Menge erlaubte keine vollkommene Analyse.

0.0624 g Sbst.: 4.0 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$ . Ber. N 10.15. Gef. N 7.28.

Das Hauptproduct, aus der Benzollösung mit Ligroin gefällt, erhielten wir als ein ziemlich weisses Pulver, welches bei 158—159° schmolz und sich als das Säureamid erwies. Es war nur in Benzol, Pyridin und absolutem Alkohol löslich. Die Lösung in letzterem färbte sich jedoch beim längeren Kochen grün.

0.1055 g Sbst.: 0.3027 g  $CO_2$ , 0.0547 g  $H_2O$ . — 0.0538 g Sbst.: 5.0 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$ . Ber. C 78.27, H 5.79, N 10.15.

Gef. » 78.27, » 5.80, » 10.33.

Durch Verseifung des Amids erhielten wir die Säure, welche, aus heissem Benzol umkrystallisirt, ein weisses Pulver gab. Dieses färbte sich aber schnell hellrosa an der Luft und hatte den Schmp. 175—176°.

0.1150 g Sbst.: 5.5 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N$ . Ber. N 5.05. Gef. N 5.44.

#### Condensation von Phenol mit Benzaldehyd und Cyankalium.

Wie oben<sup>1)</sup> erwähnt wurde, war bei der Condensation von *p*-Aminodphenolchlorhydrat mit Aceton und Cyankalium in geringen Mengen ein Condensationsproduct erhalten worden, welches ein Nitril war und

<sup>1)</sup> s. S. 998.

von Natronlauge nicht gelöst wurde. Allerdings konnte, wie schon gesagt, dieses Product bei weiteren Versuchen im Reactionsgemisch nicht wieder aufgefunden werden.

Da der Schluss nahe lag, dass die Hydroxylgruppe in diesem Falle in Reaction getreten war, so wurden Versuche mit einigen Phenolen gemacht.

$\frac{2}{10}$  Mol.-Gew. Phenol ( $\frac{1}{10}$  zur Zersetzung des Cyanids,  $\frac{1}{10}$  zur Condensation) wurden mit 11.8 g Benzaldehyd in 20 g Benzol zusammengeschüttelt. Dabei erwärmte sich das Gemisch und wurde zu einer schleimartigen, hellbraunen Masse. Nach 24 Stunden wurde dieselbe mit Wasser vermischt, wobei sich im Scheidetrichter eine ölige Schicht abtrennte. Diese wurde mit  $\frac{2}{10}$  Mol.-Gew. Bisulfit geschüttelt; das Oel erstarrte dann zu einer hellbraunen Masse. Diese ist in Alkohol, Aether, Benzol löslich, in Ligroïn und Alkalien, sowie Wasser unlöslich. Durch wiederholtes Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroïn bekam man einen Körper, welcher constant bei  $122 - 123^{\circ}$  schmolz. Der Analyse wiederholt unterworfen, zeigte derselbe eine Zusammensetzung, welche die Mitte hielt zwischen der des erwarteten Nitrils und der des Säureamids. Nach dem Lösen in absolutem Alkohol und dem Ausfällen mit Wasser zeigte er den constanten Schmp.  $139 - 140^{\circ}$ .

Bei Wiederholung der Analyse wurden nunmehr folgende Werthe erhalten:

0.0733 g Sbst.: 0.1992 g  $\text{CO}_2$ , 0.0366 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1100 g Sbst.: 6.05 ccm N ( $21^{\circ}$ , 754 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 74.01 H 5.77, N 6.17.  
Gef. » 74.13, » 5.56, » 6.03.

Somit war also die Substanz nicht das erwartete Nitril (Ber. C 80.38 pCt., H 5.26 pCt., N 6.69 pCt.), sondern das zugehörige Säureamid. Vielleicht ist das zuerst entstandene Nitril beim Umkrystallisiren verseift worden. Ein merkwürdiges Verhalten zeigte der Körper nach dem Lösen in concentrirter Schwefelsäure. Wird seine Auflösung in dieser Säure mit Wasser verdünnt, so scheidet sich in dicken Flocken eine hellrosa gefärbte Substanz ab, welche sich in Alkalien vollkommen mit orangerother Färbung löst; diese Färbung verschwindet beim Ansäuern, und bei neutraler Reaction scheidet sich der Körper aus. Die alkoholische Lösung besitzt eine rothe Färbung, welche mit Thierkohle nicht entfernt werden kann. Sein Schmelzpunkt ist über  $255^{\circ}$ .

0.0407 g Sbst.: 2.2 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$ . Ber. N 6.17. Gef. N 6.19.

Die kleine Menge der erhaltenen Substanz erlaubte keine Kohlenwasserstoffbestimmung, jedoch aus derjenigen des Stickstoffs lässt sich fast mit Bestimmtheit sagen, dass dieser Körper dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der vorige. Vielleicht vollzieht sich beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure eine molekulare Umlagerung, wobei die Substanz der Constitution I in die der Constitution II verwandelt wird.



### Versuch zur Condensation von Resorcin mit Benzaldehyd und Cyankalium.

11 g Resorcin und 7 g fein zerriebenes Cyankalium wurden zu 11.7 g Benzaldehyd in 15 g Aether gegeben und das Gemisch gut durcheinander geschüttelt. Es fand sofort Erwärmung statt. Aus der Lösung schied sich allmählich ein weisser, bald braun werdender Körper in solchen Mengen aus, dass der Inhalt des Kolbens fest wurde. Nach 36 Stunden wurde er mit Wasser angerührt, wobei sich alles löste. Das Reactionsproduct konnte mittels verdünnter Salz- oder Essig-Säure ausgefällt werden. Die Reinigung wurde durch Lösen in Natronlauge vorgenommen, welche sich dabei bordeauxroth färbte; durch verdünnte Salzsäure oder Essigsäure gelang es, einen gelblichen, amorphen Körper auszuschcheiden, welcher sich beim Eintrocknen an der Luft braun färbte. Dieser schmilzt unter Wasser, obgleich sein Schmelzpunkt über 255° liegt. Er ist in absolutem Alkohol löslich.

Die Ausbente betrug 13 g. Durch mehrstündiges Erwärmen des Reactionsgemisches auf dem Wasserbade sowie durch Anwendung von Ligroin oder Benzol konnte dieselbe nicht erhöht werden. Die Analyse liess erkennen, dass wir nicht das erwartete Nitril erhalten hatten, sondern eine vollkommen stickstofffreie Verbindung, für welche aus der Kohlenwasserstoffbestimmung (C 72.59, H 4.96) sich für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff die Verhältnisszahlen:  $C_{13}H_8O_{2.84}$  berechnen lassen.

Unsere Untersuchungen über das Verhalten der *o*- und *p*-Oxybenzoësäure,  $\beta$ -Oxynaphtoësäure u. s. w. gegen Benzaldehyd und Cyankalium haben bisher kein positives Ergebniss geliefert; wir werden aber unsere Versuche in dieser Richtung fortsetzen.

Einen interessanten Ueberblick über die Ausbeute an Nitrilen der Glycine gewährt die folgende Zusammenstellung.

Uebersichtstabelle.

Amine	Ketone oder Aldehyde	Lösungs- bezw. Suspensions-Mittel	Ausbeute in pCt. bei Verfahren <sup>1)</sup>	
			I	II
Anilin	Aceton	Aether	46.85	98.50
»	»	Aether + 4—5 Tropfen Wasser	50.00	—
»	»	Ligroin	68.70	—
»	Benzaldehyd	Aether	90.13 ✓	—
»	Acetophenon	Ligroin	43.18 ✓	—
»	»	Aether	nichts	—
»	Acetessigester	»	b. Aufarbeiten	zersetzt
<i>o</i> -Toluidin	Aceton	»	gering	gering
»	»	Ligroin	50.55	—
»	Benzaldehyd	»	50.00 ✓	—
»	Benzophenon	»	nichts	—
<i>p</i> -Toluidin	Aceton	Aether	80.04	66.00
»	Formaldehyd	»	nichts	—
<i>m</i> -Xylidin	Aceton	»	b. Aufarbeiten	zersetzt
Monoäthylanilin	»	»	nichts	nichts
Diäthylanilin	»	»	»	»
<i>p</i> -Amidophenol	»	Ligroin	68.1	—
»	»	Aether	—	anf. quant.
»	Benzaldehyd	Ligroin	Schmiere	—
»	»	Benzol	89.4 ✓	—
<i>p</i> -Anisidin	Aceton	Ligroin	79.0	—
»	»	Aether	—	zersetzt
»	Benzaldehyd	Benzol	quantit.	—
»	»	Ligroin	88 30	—
<i>p</i> -Phenylendiamin	Aceton	Benzol	gering	—
»	Benzaldehyd	Aether	94.00 ✓	—
<i>m</i> -Toluylendiamin(1 Mol.-G.)	Aceton	»	—	50
»	(2 Mol.-G.)	»	—	83
»	» (1 » » )	»	—	quantit.
Benzidin (1 Mol.-G.)	» (2 » » )	»	—	—
Phenylhydrazin	Aceton	»	—	55.50
»	Acetessigester	»	—	50.00
Anthranilsäure	Formaldehyd	»	80	—
»	Aceton	»	nichts	nichts
»	Benzaldehyd	Benzol	80 ✓	—
$\alpha$ -Naphtylamin	Aceton	Ligroin	{ gering, s.	—
»	»	Benzol		zersetzt.
»	»	Aether	—	gering
$\beta$ -Naphtylamin	»	»	—	77.3
»	»	Ligroin	quantit.	—
»	Benzaldehyd	Benzol	quantit. ✓	—

Dresden, den 19. Februar 1906.

<sup>1)</sup> Vergl. S. 988.