

Die Existenzbedingungen der Ammoniumcalciumsulfate sollen weiter untersucht werden.

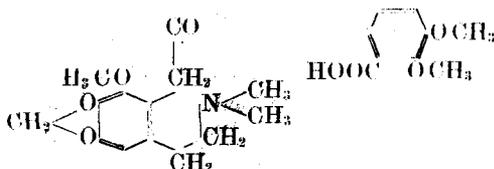
Hrn. cand. chem. O. Schreiner sage ich für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank.

27. Martin Freund: Untersuchungen über das Narcein.

[Dritte Mitteilung, aus dem chemischen Laboratorium des physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

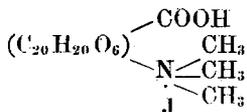
(Eingegangen am 20. Dezember 1906.)

Vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit G. B. Frankfurter¹⁾ für das im Opium enthaltene Narcein die Formel $C_{23}H_{27}NO_8$ aufgestellt und dem Alkaloid auf Grund eingehender Untersuchungen die Konstitution



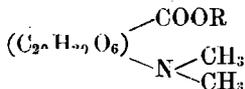
zuerteilt.

Dem tertiären Charakter der Base entsprechend, lieferte dieselbe ein Jodmethylat, welchem ich die Formel



zuschrieb.

Beim Digerieren des Alkaloids mit Alkoholen und Salzsäure trat Veresterung der Carboxylgruppe unter Bildung der Verbindungen:

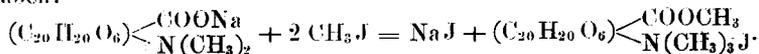


ein.

Wurde das Natriumsalz des Narceins in Äther suspendiert und mit Halogenalkyl behandelt, so entstanden Körper, deren Bildung wir,

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 20.

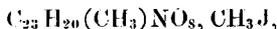
z. B. bei der Einwirkung von Jodmethyl folgendermaßen interpretiert haben:



Die letzteren Versuche wurden damals in mannigfacher Weise derart variiert, daß wir das Narceinalkali, anstatt in Äther aufzuschlämmen, in verschiedenen Alkoholen lösten und mit Halogenalkyl in Reaktion brachten.

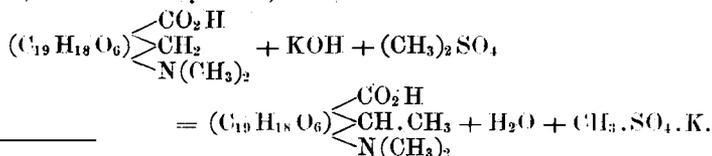
Aus den Versuchsergebnissen glaubten wir den Schluß ziehen zu dürfen, daß der angewandte Alkohol an der Reaktion teilnimmt und die Veresterung der Carboxylgruppe bewirkt, während sich das Halogenalkyl an den Stickstoff anlagert.

Die Angabe, daß der Alkohol sich an der Reaktion beteiligt, ist in einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Tambach und Jäger¹⁾ bestritten worden. Ich habe daraufhin die Versuche wiederholt und die Behauptung dieser Forscher in der Tat bestätigt gefunden. Während Freund und Frankforter angegeben haben²⁾, daß aus Narceinatrium + Jodmethyl bei Gegenwart von Äthylalkohol der Körper $C_{23}H_{20}(C_2H_5)NO_8$, CH_3J , Schmp. 203°, entsteht, bei Gegenwart von Methylalkohol dagegen der Körper $C_{23}H_{20}(CH_3)NO_8$, CH_3J , Schmp. 193—194° bildet sich tatsächlich in beiden Fällen ein und dasselbe Produkt.



das, mehrfach unkrystallisiert, den von Tambach und Jäger beobachteten Schmp. 208—209° zeigt. Analog liefert Jodäthyl, einerlei, ob in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung gearbeitet wurde, die Verbindung $C_{23}H_{20}(C_2H_5)NO_8$, C_2H_5J .

Wie schon oben erwähnt, haben wir die so erhältlichen Körper als Halogenalkylate von Narceinestern angesprochen. Tambach und Jäger³⁾ vertreten dagegen die Ansicht, daß sie als Halogenalkylate von Alkylnarceinen aufzufassen sind. Das Narcein, das nach der von mir aufgestellten Formel als mehrfach substituiertes Phenylbenzylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aufzufassen ist, soll ebenso wie dieses befähigt sein, ein H-Atom der CH_2 -Gruppe gegen Alkyl auszutauschen, wenn es mit molekularen Mengen Alkali und einem Alkylierungsmittel, z. B. Dimethylsulfat, behandelt wird:

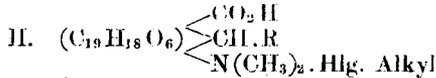
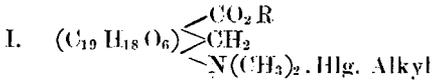


¹⁾ Ann. d. Chem. **349**, 185.

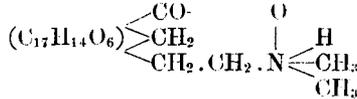
²⁾ Ann. d. Chem. **277**, 40.

³⁾ Ann. d. Chem. **349**, 197.

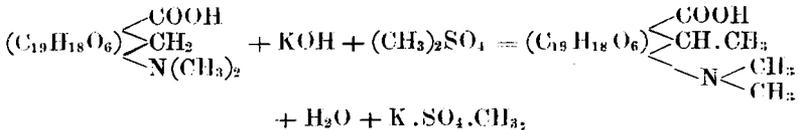
Die so entstehenden »Alkylnarceine« sollen mit einem weiteren Molekül eines Alkylierungsmittels sich zu quaternären Ammoniumverbindungen vereinigen, die mit den früher von mir und Frankfurter beschriebenen Verbindungen identisch, aber nicht als quaternäre Additionsprodukte von Narceinestern I, sondern als solche von Alkylnarceinen II aufzufassen sein:



Diese Behauptung ist recht auffällig. Das Wasserstoffatom des Methylens müßte außerordentlich stark saure Eigenschaften besitzen, wenn gerade dieses zuerst der Alkylierung unterliegen sollte, obwohl sich im Narcein eine Dimethylamidogruppe befindet, die bekanntlich sehr zur Addition von Alkylierungsmitteln neigt. Im freien Amidosäuren, das Carboxyl neutralisierend auf die basische Gruppe wirkt, ein Verhalten, welches durch die für das Narcein auch zulässige Betainformel



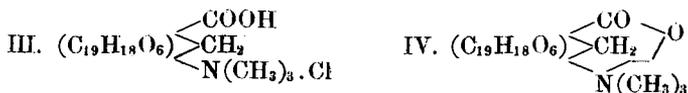
zum Ausdruck gebracht wird. Es war aber vorauszusehen, daß nach der Neutralisierung des Carboxyls die stark basische Natur der Dimethylamidogruppe hervortreten und diese das erste Molekül des Alkylierungsmittels an sich reißen würde. Dieses ist in der Tat der Fall. Die Auffassung von Tambach und Jäger, daß die Alkylierung sich zuerst in der Methylengruppe vollzieht, ist irrig. Wenn molekulare Mengen von Narcein, Normalalkali und Dimethylsulfat zusammengebracht werden, so verläuft die Reaktion nicht nach der Gleichung



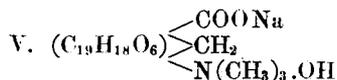
sondern es entsteht das Alkalisalz des Additionsproduktes I, das in



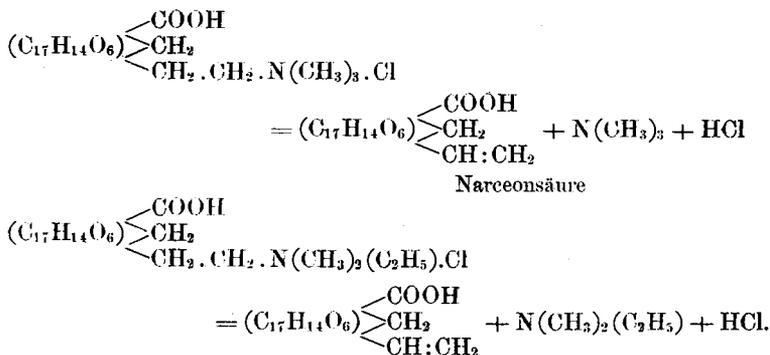
Wasser gelöst bleibt. Das beim Übersättigen mit Salzsäure ausfallende Chlorhydrat (Schmp. 243°), das Tambach und Jäger erhalten haben, hat nicht die Formel II, sondern es ist das Ammoniumchlorid III, und dem von jenen Forschern hieraus durch Alkali abge-



schiedenen und als Methyl-narcein angesprochenen Körper vom Schmp. 266° ist jedenfalls die betainartige Formel IV, dem Natriumsalz die Formel V zuzuschreiben.



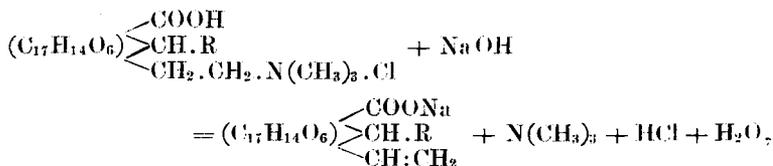
Diese Folgerungen ergeben sich aus dem Verhalten der von Tambach und Jäger erhaltenen Verbindungen gegen Alkali. Besäßen die »Alkylnarceine« die ihnen zugeschriebene Konstitution, so sollten sie gegen Alkali denselben Grad von Beständigkeit aufweisen wie das Narcein selbst. Dieselben werden aber, wie ich gefunden habe, beim Kochen mit Alkali leicht gespalten unter Entwicklung von tertiären Aminen und unter Bildung der von mir früher beschriebenen Narceonsäure¹⁾. Letztere entsteht sowohl aus dem sogenannten »Methylnarceinchlorhydrat«, als auch aus »Äthylnarceinchlorhydrat«, indem sich das eine Mal Trimethylamin, das andere Mal Dimethyläthylamin entwickelt, was nur unter Zugrundelegung der von mir befürworteten Formeln erklärlich ist:



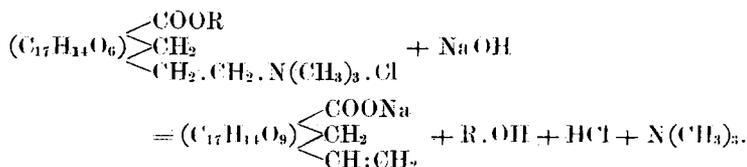
Ich habe ferner die Narceiniumverbindungen von Tambach und Jäger auf ihr Verhalten gegen kochendes Alkali geprüft, wobei sich

¹⁾ Ann. d. Chem. **277**, 56.

ebenfalls die Unhaltbarkeit der von jenen Autoren entwickelten Ansichten ergab. Jene Additionsprodukte zerfallen nämlich nicht unter Bildung von tertiären Basen und alkylierten Narceonsäuren, z. B.,

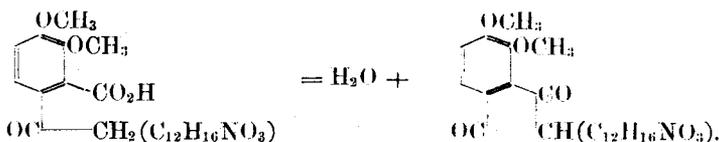


sondern es entsteht immer die gleiche Narceonsäure, wie es die von mir schon früher gebrauchten Esterformeln voraussehen ließen:



Es lassen sich also die Additionsprodukte des Narceins auf verschiedenen Wegen erhalten, sei es, daß man zuerst Halogenalkyl an den Stickstoff addiert und dann esterifiziert, oder erst verestert und dann Halogenalkyl anlagert, oder indem man dasselbe Radikal gleichzeitig in die Carboxylgruppe und in die Dimethylamidogruppe einführt. Der Ersatz in der Methylengruppe tritt aber unter den bisher eingehaltenen Bedingungen niemals ein.

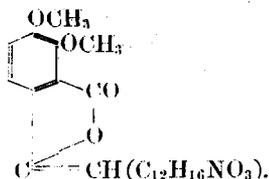
Tambach und Jäger haben die leichte Beweglichkeit eines Methylenwasserstoffatoms auch aus einer anderen Beobachtung folgern zu müssen geglaubt. Sie fanden nämlich, daß Narcein mit Phosphoroxyclorid 1 Mol. Wasser abspaltet unter Bildung einer neuen Base, die sie Aponarcein nennen¹⁾, und deren Bildung sie in folgender Weise interpretieren:



Die Beschreibung, die jene Autoren von dem Aponarcein geben, muß aber Zweifel erregen, ob diese Auffassung richtig sei. Aus dem Aponarcein haben sie nämlich mit Alkali das Narcein regeneriert, ein Verhalten, das mit obiger Formel nicht in Einklang steht, sich aber

¹⁾ Ann. d. Chem. **349**, 199.

ohne weiteres erklären läßt, wenn man das Aponarcein als Lacton

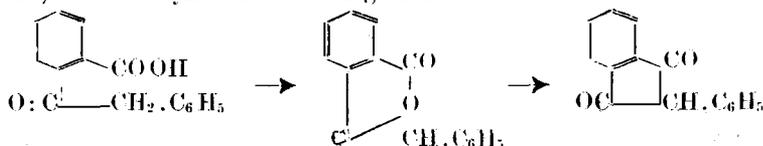


anspricht.

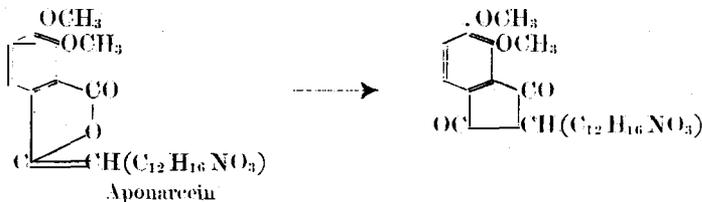
Daß eine Tendenz zu einem derartigen Ringschluß im Molekül des Alkaloids vorhanden ist, ergibt sich aus dem früher von mir und Michaelis¹⁾ beobachteten Übergang des als »Methylnarkotamid« bezeichneten Amids des Narceins in das Imid. Auch diesem Imid ist ebenso wie dem Aponarcein von Tambach und Jäger eine schwach gelbliche Farbe eigen, die sich in den Salzen dieser Körper zu einem intensiven Gelb vertieft.

Um einen direkten Beweis zu erbringen, daß die von Tambach und Jäger vertretene Auffassung bezüglich der Konstitution des Aponarceins unzutreffend ist, habe ich einige Versuche zur Herstellung der mit dem Lacton isomeren Verbindung ausgeführt.

Die von mir für das Narcein aufgestellte Formel läßt das Alkaloid als mehrfach substituierte Desoxybenzoincarbonsäure erscheinen. Letztere steht in nächster Beziehung zum Benzylidenphthalid — einem Körper von lactonartiger Konstitution, der sich, wie Gabriel²⁾ gezeigt hat, zum Phenylindandion umlagern läßt:



Wie ich gefunden habe, kann man auch das Aponarcein, welches meiner Auffassung zufolge als substituiertes Benzylidenphthalid zu betrachten ist, in analoger Weise in eine isomere, durch intensiv rote Färbung ausgezeichnete Verbindung verwandeln, und diese ist ihren Eigenschaften zufolge als ein Substitutionsprodukt des Phenylindandions a zuzusprechen:



1) Ann. d. Chem. **286**, 248.

2) Diese Berichte **26**, 251, 2576 [1893]; **37**, 3006 [1904].

Wie Eibner¹⁾ gezeigt hat, läßt sich Desoxybenzoincarbonsäureester in das Phenylindandion überführen, die freie Säure dagegen nicht. Dies habe ich auch im vorliegenden Fall bestätigt gefunden. Die Narceinester lassen sich in die rote Verbindung verwandeln, das Narcein selbst nicht.

Mit der Auffindung dieses Körpers, der in mannigfacher Weise Interesse darbietet und näher untersucht werden soll, ist es sicher bewiesen, daß das Aponarcein nicht die ihm von seinen Entdeckern zugeschriebene Konstitution besitzt, sondern als Lacton aufzufassen ist.

Zum Schluß möchte ich über die Nomenklatur der hier in Frage kommenden Substanz einige Bemerkungen machen.

Wenngleich es zweckmäßig erscheinen dürfte, die eben erwähnte, von Tambach und Jäger aufgefundene Verbindung in anderer Weise z. B. als Lactonarcein zu bezeichnen, möchte ich doch — um keine Verwirrung hervorzurufen — vorschlagen, derselben den Namen »Aponarcein« zu belassen. Die von mir entdeckte, isomere Base möchte ich — um ihre Beziehung zum Indan anzudeuten — mit dem Namen »Narcindonin« belegen. Die von Tambach und Jäger fälschlich als Alkylnarceine bezeichneten Verbindungen müssen ihrer wahren Konstitution entsprechend als quaternäre Verbindung bezeichnet werden.

Hrn. Dr. Beschke, welcher mich bei Ausführung der Versuche bestens unterstützt hat, möchte ich auch an dieser Stelle danken.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Halogenalkylen auf Narceinnatrium.

1. Jodmethyl bei Gegenwart von Äthylalkohol. Im Gegensatz zu den früheren Angaben von Freund und Frankforter und in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Tambach und Jäger habe ich jetzt gefunden, daß bei Einwirkung von Jodmethyl auf eine äthylalkoholische Lösung von Narceinnatrium Methyl ester-jodmethylat, $C_{23}H_{26}(CH_3)NO_8$, CH_3J , entsteht, welcher nach öfterem Krystallisieren bei 208—209° schmilzt.

2. Jodmethyl bei Gegenwart von Methylalkohol. Das hierbei entstehende Produkt schmilzt nicht bei 193—194°, wie früher angegeben, sondern bei 208—209° und ist mit dem unter 1. erhaltenen identisch,

3. Jodäthyl bei Gegenwart von Äthylalkohol. Hierbei entsteht, wie auch früher angegeben. Äthylesterjodäthylat, $C_{23}H_{26}(C_2H_5)NO_8$, C_2H_5J . In bezug auf den Schmelzpunkt ist hinzuzufügen, daß derselbe bei 141° liegt (von Freund und Frankforter bei 131—132°

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2202 [1906].

angegeben), wenn man die Substanz aus Wasser umkrystallisiert. Sie enthält alsdann 1 Mol. Krystallwasser.

1.3540 g Sbst. verloren 0.0326 g H₂O. — 0.1962 g Sbst.: 0.3602 g CO₂, 0.1094 g H₂O.

C₂₉H₃₆NO₈J + H₂O. Ber. C 50.07, H 5.87, H₂O 2.78.
Gef. » 50.06, » 6.19, » 2.77.

Wird das Produkt aus Alkohol krystallisiert, so steigt der Schmelzpunkt auf 181° (Tambach und Jäger geben 177—179° an). Es enthält alsdann 1 Mol. Krystallalkohol, welches bei 120° noch nicht entweicht.

0.1828 g Sbst.: 0.3474 g CO₂, 0.1001 g H₂O.

C₂₇H₃₆NO₈J + C₂H₆O. Ber. C 51.55, H 6.22.
Gef. » 51.83, » 6.08.

Da sich für den Körper ohne Krystallalkohol sehr nahe liegende Werte berechnen, so wurde die krystallalkoholhaltige Substanz aus Wasser krystallisiert wobei die wasserhaltige vom Schmp. 141° sich ausschied. Das Filtrat lieferte ein Destillat, in welchem sich Alkohol mittelst der Jodoformprobe nachweisen ließ.

4. Jodäthyl bei Gegenwart von Methylalkohol. Hierbei entsteht derselbe Körper, welcher in Versuch 3 erhalten wurde.

5. Jodallyl bei Gegenwart von Äthylalkohol. Ich habe diesen Versuch nicht wiederholt, doch unterliegt es keinem Zweifel, daß hierbei nicht, wie Freund und Frankfurter angegeben haben, Äthylesterjodallylat, sondern Allylesterjodallylat, C₂₃H₂₆(C₃H₅)NO₈, C₃H₅J, entsteht.

6. Die Angabe von Freund und Frankfurter, daß Narceïn-natrium, mit Methylalkohol gekocht, in Narceïnmethylester übergeht, ist falsch. Wie Tambach und Jäger festgestellt haben, bleibt das Narceïn dabei unverändert, eine Angabe, die ich hiermit bestätige.

7. Einwirkung von Jodmethyl auf Narceïn. Narceïn vereinigt sich bei 100° mit Jodmethyl zu dem Jodmethylat C₂₀H₂₀O₆ $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_2)_3\text{J} \end{matrix}$, welches sich in Jodwasserstoff, Trimethylamin und Narceïnsäure spaltet. Dieses Jodmethylat habe ich früher als sprödes Harz beschrieben¹⁾. Durch öfteres Umkrystallisieren läßt sich dasselbe in asbestartigen, in Wasser schwer löslichen Nadeln, Schmp. 207°, erhalten.

8. Einwirkung von Dimethylsulfat bei Gegenwart von Alkohol. Tambach und Jäger haben durch Kochen von Narceïn mit Alkohol und der molekularen Menge von Dimethylsulfat einen gut krystalli-

¹⁾ Ann. d. Chem. **277**, 55.

sierenden Körper vom Schmp. 200—201° gewonnen, welchen sie für das Dimethylsulfat-Additionsprodukt $(C_{20}H_{20}O_6) \left\langle \begin{array}{l} CO_2H \\ N(CH_3)_3 \cdot SO_4 \cdot CH_3 \end{array} \right.$ halten. Diese Ansicht ist unzutreffend. Der Körper ist nichts anderes als methylschwefelsaures Narcein, $C_{23}H_{27}NO_8 \cdot HSO_4(CH_3)$. Beim Behandeln mit Wasser wird er unter Bildung von Narcein dissoziiert; beim Übergießen mit Salzsäure geht das Salz zunächst in Lösung, aus der sich bald darauf Krystalle des Narceinchlorhydrates, Schmp. 192°, absondern.

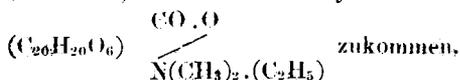
9. Einwirkung von molekularen Mengen Dimethylsulfat und Alkali. Hierbei tritt im Gegensatz zu den Angaben von Tambach und Jäger die Methylgruppe an das Stickstoffatom. Wird nämlich die zuerst erhaltene Lösung mit Salzsäure versetzt, so entsteht daraus das bei 243° schmelzende, von jenen Autoren fälschlich als Methylnarceinchlorhydrat bezeichnete Produkt, welches in Wirklichkeit das Chlormethylat des Narceins, $(C_{20}H_{20}O_6) \left\langle \begin{array}{l} CO_2H \\ N(CH_3)_3 Cl \end{array} \right.$ ist. Wird dieses Chlormethylat mit Jodkalium versetzt, so geht es in das unter 7) beschriebene Jodmethylat über. Ebenso wie dieses wird es beim Kochen mit 33-proz. Alkali unter Entwicklung von Trimethylamin, welches in Form des Goldsalzes identifiziert wurde, unter Bildung von Narceonsäure zerlegt. Der Schmelzpunkt dieser Säure ist früher bei 208° angegeben worden; durch mehrfaches Umkrystallisieren steigt er noch etwas und wird bei schnellem Erhitzen bei 217° beobachtet. Die Identifizierung geschah mit einem von meinen früheren Arbeiten her stammenden Präparat.

10. Einwirkung von 2 Mol. Dimethylsulfat auf Narceinnatrium. Der von Tambach und Jäger erhaltene, bei 184—186° schmelzende Körper hat die Konstitution $(C_{20}H_{20}O_6) \left\langle \begin{array}{l} CO_2CH_3 \\ N(CH_3)_3 \cdot SO_4 \cdot CH_3 \end{array} \right.$

Die wäßrige Lösung, mit Jodkalium versetzt, ergab mir das Methyl-esterjodmethylat, $(C_{20}H_{20}O_6) \left\langle \begin{array}{l} CO_2CH_3 \\ N(CH_3)_3 J \end{array} \right.$, vom Schmp. 207—209°, identisch mit dem bei Versuch 1 und 2 erhaltenen Produkt. Dieser Formel entsprechend, ist das Jodmethylat in Alkali nicht löslich.

11. Einwirkung von 1 Mol. Diäthylsulfat auf Narceinnatrium. Auch hierbei findet Anlagerung an den Stickstoff statt; das von Tambach und Jäger durch Zusatz von Salzsäure erhaltene, bei 231° schmelzende Produkt hat die Konstitution $(C_{20}H_{20}O_6) \left\langle \begin{array}{l} CO_2H \\ N(CH_3)_2(C_2H_5) Cl \end{array} \right.$; denn es wird beim Kochen mit Alkali unter Bildung von Narceonsäure zerlegt. Der aus dem Chlorid abgeschiedenen Base vom Schmp.

175—177°, welche nicht analysiert worden ist, dürfte die Betainformel

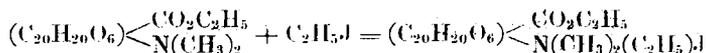


12. Veresterung des bei 231° schmelzenden Chlorids mit alkoholischer Salzsäure. Das dabei entstehende Produkt vom Schmp. 218—219° ist das Äthylesterchloräthylat, $(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6) \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \swarrow \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{Cl}$.

Dasselbe bildet sich, wie zu erwarten war, durch Umsetzen mit Chlorsilber aus dem in Versuch 3 beschriebenen Äthylesterjodäthylat.

Da letzteres, wie ich mich überzeugt habe, beim Kochen mit Alkali Narceonsäure liefert, so kann über die Konstitution jener Verbindungen kein Zweifel bestehen.

13. Narceinäthylester und Jodäthyl Ich habe den von Tamback und Jäger beschriebenen Versuch wiederholt, dabei aber nicht eine bei 191—193° schmelzende Verbindung, sondern das wohlbekannte, in Versuch 3 beschriebene Äthylesterjodäthylat vom Schmp. 180—181° (resp. 141°, wenn aus Wasser krystallisiert) erhalten, wie dies entsprechend der Gleichung:



zu erwarten war.

14. Narceinäthylester und Natriummethylat. 10 g Esterchlorhydrat werden mit 100 ccm absolutem Methylalkohol und 18 ccm einer 5-proz. Natriummethylatlösung (2 Mol.) ca. 1½ Stunden auf dem Wasserbade digeriert, dann zu der roten Lösung etwas Wasser hinzugegeben, der Alkohol verjagt und Kohlensäure eingeleitet, wobei durch Verseifung entstandenes Narcein ausfällt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis sich Krystalle abzuschneiden beginnen. Beim Erkalten krystallisiert die Hauptmenge in Tafeln von der Farbe des Azobenzols; aus der Mutterlauge läßt sich noch eine weitere Portion gewinnen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser beträgt die Ausbeute an reinem Produkt 4—5 g. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, in Alkohol leicht, in Äther sehr schwer löslich. Die Substanz enthält 1½ Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 168—169°; bei 110° gibt sie das Wasser leicht ab und schmilzt dann bei 174°.

0.6434 g Sbst. verloren 0.0384 g H₂O = 5.96 pCt., ber. = 5.94 pCt.

0.1798 g trockene Sbst.: 0.4275 g CO₂, 0.1001 g H₂O.

C₂₃H₂₅NO₇. Ber. C 64.63, H 6.12.

Gef. » 64.84, » 5.85.

15. Aponarcein und Natriummethylat. Wird das nach den Angaben von Tambach und Jäger dargestellte Aponarcein in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat erwärmt, so tritt sofort intensive Rotfärbung ein. Verarbeitet man das Reaktionsprodukt in derselben Weise, wie vorstehend beschrieben, so läßt sich daraus Narcindonin neben Narcein isolieren.

28. Martin Freund und Adolf Wirsing: Zur Kenntnis des Di-*p*-dimethylamido-indigos.

[Mitteilung aus dem chem. Laborat. des physikal. Vereins und der Akademie zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1906.)

Gleich nach Bekanntwerden der Indigodarstellung aus Phenylglycin durch Verschmelzen mit Natriumamid haben wir einige Kernsubstitutionsprodukte der Phenylamidoessigsäure nach dieser Methode verarbeitet. Von den dabei erhaltenen Substanzen verdient der Di-*p*-dimethylamidoindigo einiges Interesse und soll nachstehend beschrieben werden.

Nitril des *p*-Dimethylamido-phenylglycins, (CH₃)₂N.C₆H₄.NH.CH₂.CN.

9 g *p*-Dimethylphenylendiamin, gelöst in ca. 60 ccm Alkohol, wurden mit der berechneten Menge von Blausäure (16.5 ccm Blausäure von 11 % Gehalt) und Formaldehyd (5.5 ccm von 37 % Gehalt) im Druckgefäß zwei Stunden auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Nitril in braungefärbten Krystallen ab, die, durch Umlösen gereinigt, nahezu farblose Nadeln, Schmp. 80—81°, liefern. Leicht löslich in Alkohol, Äther und den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

0.1688 g Subst.: 0.4234 g CO₂, 0.1162 g H₂O. — 0.2233 g Subst.: 47.5 ccm N (19°, 749 mm).

C₁₀H₁₃N₃. Ber. C 68.54, H 7.42, N 24.0.
Gef. » 68.40, » 7.64, » 24.1.

p-Dimethylamido-phenylglycin, (CH₃)₂N.C₆H₄.NH.CH₂.CO₂H.

10 g reines Nitril wurden mit der molekularen Menge wäßriger Kalilauge (21.2 ccm einer Lauge, die in 1 ccm 0.1512 g KOH enthält) ca. 40 Minuten gekocht, wobei unter Entweichen von Am-