

Anteilen des Angelica-Öles wurde nach der Vorschrift dieser Forscher verfahren. Ihre Angaben konnten voll bestätigt werden. Neben dieser Säure scheinen noch niedrigere und höhere Homologe vorzukommen, welche im ursprünglichen Öl wahrscheinlich ebenfalls als Lactone vorhanden sind. Ihre Trennung gestaltete sich sehr schwierig und wurde zunächst zurückgestellt.

Behufs Konstitutions-Bestimmung wurde die Oxy-pentadecylsäure mit Chromsäure-Schwefelsäure in Eisessig-Lösung in derselben Weise oxydiert wie die Dihydro-ambrettolsäure. Es gelang leicht, eine Dicarbonsäure zu erhalten, welche nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 113–114° zeigte, ziemlich übereinstimmend mit den Angaben von Chuit¹⁵⁾, welcher den Schmp. der von ihm synthetisierten Tridecan-1,13-dicarbonsäure bei 114,6° feststellte.

Titration: 0,220 g Subst. verbrauchten 3,3 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH; ber. für $C_{15}H_{28}O_4$ (2-bas.) 3,25 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

Durch die Oxydation der Oxy-pentadecylsäure zu einer Dicarbonsäure mit gleich viel Kohlenstoffgliedern ist ihre Konstitution als die einer Penta-decanol-(15)-säure-(I) erwiesen.

Die Brom-pentadecylsäure wurde nach Ciamician und Silber (l. c.) durch Erhitzen der Oxy-säure mit rauchender Bromwasserstoffsäure dargestellt. Wird das Silbersalz dieser Bromsäure einige Zeit mit Xylol erhitzt, so erhält man neben unveränderter Säure und Oxy-pentadecylsäure eine geringe Menge eines nicht mehr in kalter Lauge löslichen, stark moschus-artig duftenden Öles. Die Schwierigkeiten der Materialbeschaffung und die geringen Ausbeuten erlaubten zunächst die Herstellung größerer Mengen dieses Endproduktes behufs näherer Untersuchung nicht, jedoch scheint auch in diesem Falle die Annahme eines Lactons mit 16 Gliedern gerechtfertigt zu sein.

156. Gustav Heller und Elsbeth Schütze: Isomerie des *m*-Nitrophenyl-anilino-essigsäurenitrils (II.).

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Februar 1927.)

Wie früher von G. Heller und G. Spielmeyer¹⁾ mitgeteilt worden ist, existiert das aus dem *m*-Nitro-mandelsäurenitril und Anilin entstehende *m*-Nitrophenyl-anilino-essigsäurenitril (I) in zwei Formen, einer farblosen und einer gelben, welche leicht ineinander übergehen. Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß aus sauren Lösungsmitteln, wie Eisessig, mit Sicherheit stets die gelbe Form erhalten wird, daß sich aber in neutralen Lösungsmitteln allmählich ein Gleichgewicht



der beiden Modifikationen einstellt, so daß auch bei schneller Krystallisation meist beide Formen nebeneinander erhalten werden. Polymerie liegt aller

¹⁵⁾ C. 1926, I 3034.

¹⁾ B. 58, 838 [1925].

Wahrscheinlichkeit nach nicht vor, da die Molekulargewichts-Bestimmungen sowohl der farblosen, als auch der gelben Form in schmelzendem Äthylenbromid Zahlen ergaben, die von den für das einfache Mol.-Gew. berechneten nicht erheblich abweichen. Da in beiden Fällen gelbe Lösungen entstehen, hätten, falls Polymerie vorliegt, größere Werte oder Differenzen erhalten werden müssen.

Auffallenderweise existiert das aus den Nitrilen erhaltene Amid auch in einer farblosen und einer gelben, basischen Form. Damit fällt die frühere Annahme, daß bei der farbigen Substanz eine neue Ringbildung, entsprechend dem Symbol II, stattgefunden habe, hinweg.

Nebenvalenz-Bindungen können bei den Amidinen auch angenommen werden, doch ist es auffallend, daß Nitril und Amid sich in der Dimerie der Formen und Basizität der gelben Modifikationen so auffallend gleichen.

Auch die von A. Hantzsch²⁾ als Chromoisomerie bezeichnete Erscheinung weist wesentliche Verschiedenheiten auf, da die hierher gehörigen Substanzen bei chemisch höchstens geringfügigen Unterschieden der beiden Formen Nicht-Identität der Lösungen in optischer Beziehung zeigen, während im vorliegenden Falle, wie angeführt, die Basizität als starke Unterscheidung der einen Form vorliegt und die optische Identität sich bei der Mehrzahl der Lösungsmittel allmählich einstellt.

Bei der Kondensation von *m*-Nitro-mandelsäurenitril mit anderen Basen zeigte es sich, daß keine Form als die bevorzugte gelten kann, da mit *m*-Toluidin nur die farblose, mit *p*-Toluidin dagegen nur die gelbe Substanz erhalten werden konnte. *o*-Toluidin gab dagegen zwei Modifikationen, die aber keine so scharfen Unterschiede zeigten, wie die des Anilin-Derivates.

Beschreibung der Versuche.

m-Nitrophenyl-anilino-essigsäurenitril.

Zur Ergänzung der bisherigen Angaben sei noch Folgendes angeführt. Gelbe Modifikation: 0.1213 g Sbst. in 41.88 g, 0.2585 g Sbst. in 44.3 g Äthylenbromid gaben eine Erniedrigung von 0.140^o, 0.269^o. — Mol.-Gew. Ber. 253. Gef. 244, 256.

Weißer Modifikation: 0.2427 g Sbst. in 46.8 g Äthylenbromid gaben eine Erniedrigung von 0.239^o. — Mol.-Gew. Ber. 253. Gef. 256. Die Lösung war gelb gefärbt.

Je 20 mg der farblosen und gelben Form lösten sich in der 70-fachen Menge Alkohol in der Kälte farblos bzw. gelb. Nach 24 Stdn. war die Farbe der Lösungen fast gleich, nach 2 Tagen ganz gleich.

30 mg der weißen Modifikation lösten sich in der ungefähr 30-fachen Menge Benzol schwach gelb, beim Stehen nahm die Intensität der Färbung zu. 30 mg der gelben Form, ebenfalls in Benzol gelöst, zeigten ein allmähliches Verblässen der zuerst intensiveren Farbe der Lösung; bei weiterem Stehen kristallisierte ein Gemisch von farblosen und gelben Krystallen aus.

m-Nitrophenyl-anilino-essigsäure-amid.

Die gelbe Form des Nitrils wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und nach 24 Stdn. vorsichtig in nicht zu viel Eiswasser eingetragen; beim Stehen schieden sich farblose Rosetten eines schwefelsauren Salzes aus, welches sich bei 180^o graugrünlich färbte und gegen 203^o unter Aufschäumen und Zersetzung blaugrün wurde. Mit Wasser erfolgt Dissoziation

²⁾ B. 41, 1211 [1908], 43, 1651 [1910].

des Salzes unter Gelbfärbung, ebenso beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol. Schmp. 150°.

4.326 mg Sbst.: 9.85 mg CO₂, 1.91 mg H₂O. — 0.0321 g Sbst.: 4.3 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₄H₁₃O₃N₃. Ber. C 61.99, H 4.80, N 15.48. Gef. C 62.09, H 4.94, N 15.54.

Auch aus Toluol wurde die Substanz in gelben Rosetten erhalten; aus Alkohol bildeten sich neben der gelben Form manchmal farblose Krystalle, welche denselben Schmelzpunkt zeigten. Eine Trennung konnte so vorgenommen werden, daß nach nochmaligem Erwärmen der Substanz im Lösungsmittel die gelbe Form sich zuerst ölig zu Boden setzte, worauf die Lösung der farblosen Modifikation abfiltriert werden konnte; sie gab dann einheitliche farblose Krystalle. Fast dieselben Erscheinungen zeigten sich, als die Amid-Bildung von der farblosen Form des Nitrils aus durchgeführt wurde.

Analyse der farblosen Form: 4.602 mg Sbst.: 10.41 mg CO₂ und 2.00 mg H₂O. — 4.950 mg Sbst.: 11.25 mg CO₂, 2.20 mg H₂O. — 0.0637 g Sbst.: 8.55 ccm N (21°, 749 mm).

C₁₄H₁₃O₃N₃. Ber. C 61.99, H 4.80, N 15.48. Gef. C 61.67, 61.97, H 4.86, 4.97, N 15.36.

Die gelbe Form des Amids löst sich leicht in konz. Salzsäure und bildet nach kurzer Zeit farblose Nadeln des salzsauren Salzes, aus dem die freie Verbindung sich wieder mit gelber Farbe zurückgewinnen ließ. Das farblose Amid wurde durch konz. Salzsäure auch bei längerem Stehen anscheinend nicht verändert.

m-Nitro-mandelsäurenitril und *p*-Chlor-anilin.

Gibt man die alkohol. Lösungen von 3 g Nitril und 1.9 g *p*-Chlor-anilin zusammen und fügt eine kleine Menge Cyankalium hinzu, so krystallisiert nach einigen Tagen das Kondensationsprodukt *m*-Nitrophenyl-*p*-chlor-anilino-essigsäurenitril in gelben Krystallen aus, welche aus Alkohol umgelöst werden und bei 98—99° schmelzen. Die Substanz besitzt keine ausgesprochen basischen Eigenschaften.

0.0631 g Sbst.: 8.15 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₃Cl. Ber. N 14.63. Gef. N 14.56.

Bei der Darstellung scheidet sich aus konz. Lösungen manchmal zunächst die Benzylidenverbindung ab, welche zum Vergleich aus *m*-Nitro-benzaldehyd und *p*-Chlor-anilin hergestellt wurde und bei 86° schmolz. (Literatur-Angabe³⁾ 81°.) Aus der Mutterlauge krystallisiert dann nach einigen Tagen das Nitril vom Schmp. 98—99°.

m-Nitrobenzyliden-*m*-chlor-anilin wurde als einziges Reaktionsprodukt aus *m*-Nitro-mandelsäurenitril und *m*-Chlor-anilin erhalten und auch aus *m*-Nitro-benzaldehyd dargestellt. Schmp. 103.5°.

m-Nitrophenyl-*o*-toluidino-essigsäurenitril.

Aus der Mischung von 3 g *m*-Nitro-mandelsäurenitril in 5 g Alkohol und etwas Cyankalium mit 1.9 g *o*-Toluidin in 5 g Alkohol krystallisierte zuerst langsam die Benzylidenverbindung vom Schmp. 81° (nach dem Krystallisieren aus Alkohol, Literatur-Angabe⁴⁾ 78—79°) und aus der Mutterlauge nach einiger Zeit ein Gemisch kleiner, weißer und größerer, gelber

³⁾ B. 34, 832 [1901].

⁴⁾ C. 1904, II 1216.

Krystalle. Beim Umlösen aus Alkohol bildeten sich derbe, gelbe Aggregate vom Schmp. 135°. Aus einem Gemisch von Toluol und Ligroin wurden dagegen fast farblose, feine Krystalle vom gleichen Verflüssigungspunkt erhalten. (Erstarrte gelb.)

0.0725 g Sbst.: 10.05 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.90.

Die Lösung des Nitrils in Alkohol gibt mit konz. Salzsäure ein farbloses Salz, aus dem die gelbe Modifikation wiedergewonnen wird.

Das entsprechende Derivat des *m*-Toluidins wurde in farblosen Blättchen vom Schmp. 104° erhalten (ber. N 15.73, gef. N 15.88). Die *m*-Nitro-benzylidenverbindung des *m*-Toluidins schmilzt bei 79°.

m-Nitrophenyl-*p*-toluidino-essigsäurenitril.

Bei den Ansätzen mit *p*-Toluidin krystallisiert zuerst das bekannte *m*-Nitro-benzylidenderivat aus und beim Stehen der Mutterlaugen das Nitril in kleinen, gelben Krystallen, welche nach dem Umlösen aus wenig Alkohol bei 75–76° schmolzen.

0.1224 g Sbst.: 0.3043 g CO₂, 0.0561 g H₂O. — 0.0760 g Sbst.: 10.45 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 67.41, H 4.87, N 15.73. Gef. C 67.47, H 5.12, N 15.73.

Ist leicht löslich, gibt in Alkohol mit konz. Salzsäure ein farbloses Salz, welches die gelbe Verbindung mit Soda zurückbildet.

157. Gustav Heller und Hellmuth Herrmann: Zur Kenntnis des Agnoto-benzaldehyds.

[Aus d. Laborat. für Angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Februar 1927.)

Es wurde schon früher¹⁾ darauf hingewiesen, daß der von E. Bamberger²⁾ durch vorsichtige Reduktion von *o*-Nitro-benzaldehyd dargestellte „Agnoto-benzaldehyd“ eine Molekularverbindung von gleichen Molen *o*-Nitro-benzaldehyd und *o*-Hydroxylamino-benzaldehyd sein muß, da die Substanz zwar mit Alkali Umformungen unter Zusammenhalt der Komponenten erleidet, aber schon durch Erhitzen mit Wasser oder von verd. Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur in die Komponenten gespalten wird. Wir können jetzt weitere Beweise für die erwähnte Auffassung als Additionsprodukt beibringen.

Wird Agnoto-benzaldehyd in Alkohol mit *p*-Toluidin stehen gelassen, so krystallisiert nach kurzer Zeit *o*-Nitrobenzyliden-*p*-toluidin aus. Ferner läßt sich unter den für die Überführung von *o*-Nitro-benzaldehyd in Indazolderivate³⁾ gültigen Bedingungen der Agnoto-benzaldehyd sowohl mit Anilin, als auch mit *p*-Toluidin in die entsprechenden Substanzen überführen. In allen Fällen ließ sich aus dem Filtrat die zweite Komponente, der *o*-Hydroxylamino-benzaldehyd, in Form von Anthranil⁴⁾ isolieren.

¹⁾ B. 41, 373 [1908]. ²⁾ B. 39, 4252 [1906]. ³⁾ B. 58, 834 [1925].

⁴⁾ v. Auwers, A. 437, 78 [1924], kommt auf Grund seiner spektrochemischen Versuche zu der Ansicht, daß Anthranil, Anthroxansäure-äthylester, *C*-Me-