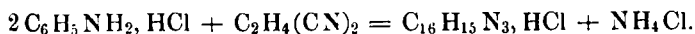


397. R. Blochmann: Ueber die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Aethylencyanid.

(Eingegangen am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man Aethylencyanid im Probiergläschen mit etwas Anilin übergiesst, einige Tropfen concentrirte Salz- oder Schwefelsäure hinzufügt und zum Sieden erhitzt, so trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit allmählich mehr und mehr und erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse. Nach dem Behandeln des Reactionsproductes mit kalter Salzsäure bleibt ein Rückstand, welcher aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt, die nach dem Trocknen verfilzt erscheinen und sehr leicht sind.

Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel $C_{16}H_{15}N_3, HCl$, deren Kohlenstoffgehalt erkennen lässt, dass bei der Reaction 2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Aethylencyanid in Wechselwirkung treten. Der Stickstoff- und Wasserstoffgehalt deuten eine Ammoniakabspaltung an, so dass der Vorgang durch folgende Gleichung seinen einfachsten Ausdruck findet:



Die neue Base ist Diphenylsuccinimidin. Ihre Entstehung erinnert an die Synthese von Amidinen, welche A. Bernthsen¹⁾ kennen lehrte, die jedoch bisher nur auf Nitrile einbasischer Säuren Anwendung fand.

Schmilzt man eine Mischung von salzsaurem Anilin und Aethylencyanid in den der Gleichung entsprechenden Gewichtsverhältnissen (13:4) zusammen, so steigert sich trotz des vorsichtigsten Erhitzens, besonders wenn grössere Mengen Substanz angewendet werden, die Temperatur infolge der Reactionswärme über 200° , wobei der grösste Theil der Masse verkohlt. Durch Zumischen eines Ueberschusses von salzsaurem Anilin gelingt es jedoch leicht, die Temperaturerhöhung zu mässigen.

Am zweckmässigsten bringt man eine Mischung von 4 g Cyanid und 20 g Anilinsalz in ein geräumiges Probierglas und erhitzt im Monobrombenzobade (154°). Rührt man die Mischung, sobald sie sich zu verflüssigen beginnt, mit einem Thermometer um, so beobachtet man ein allmähliches Steigen desselben, das auch noch fortdauert, wenn die Masse bereits fest geworden ist und zwischen 180° und 190° sein Maximum erreicht. Sobald die Temperatur wieder zu sinken beginnt, kann man die Operation als beendet ansehen, welche kaum mehr als eine Stunde Zeit erfordert. Zieht man das gepulverte Pro-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 192, pag. 3.

duct zur Entfernung des überschüssigen salzsauren Anilins und des gebildeten Salmiaks mit kaltem Wasser aus, so bleibt ein weisser Rückstand, der aus siedendem Wasser in langen dünnen Nadeln, aus heissem Alkohol in haarfeinen Nadelchen, die nach dem Trocknen seidenglänzend erscheinen, krystallisirt.

Um zur Analyse ein möglichst reines Product zu erhalten, wurde das Umkrystallisiren mehrfach wiederholt, wobei es sich herausstellte, dass beide Lösungsmittel in der Siedehitze zugleich zersetzend einwirken, sodass die Ausbeuten sich sehr verringerten.

Analysen:

I. 0.1437 g der aus Alkohol krystallisirten, lufttrockenen Substanz gaben 0.0765 g Wasser und 0.3565 g Kohlensäure; 0.2002 g gaben 0.1002 Chlorsilber; aus 0.2015 g wurden 26.7 ccm Stickstoff bei 19.0° t und 745.2 mm B. erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3, HCl$
C	67.67	67.21 pCt.
H	5.93	5.62 »
N	14.94	14.75 »
Cl	12.38	12.42 »

II. 0.4293 g der aus Wasser krystallisirten, im Exsiccator getrockneten Substanz verloren bei 110° 0.0115 g Wasser, 0.8268 g verloren 0.0253 g; 0.1820 g derselben Substanz gaben 0.0990 g Wasser und 0.4365 g Kohlensäure; 0.2225 g gaben 0.1045 g Chlorsilber; aus 0.1808 g wurden 22.5 ccm Stickstoff bei 13.0° t und 759.0 mm B. erhalten.

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3, HCl + \frac{1}{2}H_2O$
C	65.09	—	65.14 pCt.
H	6.22	—	5.78 »
N	14.69	—	14.30 »
Cl	11.61	—	12.01 »
H ₂ O	2.87	3.06	3.06 »

Löst man das salzsaure Salz unter gelindem Erwärmen in Alkohol und fügt zur Lösung Platinchlorwasserstoffsäure, so erhält man einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $[C_{16}H_{15}N_3, HCl]_2PtCl_4$ hat und die Base als einsäurig charakterisirt.

0.2406 g der Platinverbindung hinterliessen beim Glühen 0.0516 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für $[C_{16}H_{15}N_3, HCl]_2PtCl_4$
Pt	21.44	21.67 pCt.

Die freie Base erhält man am besten, in dem man das salzsaure Salz in der 20fachen Menge Alkohol suspendirt und die berechnete Anzahl Cubikcentimeter Normal-Alkali längere Zeit ohne zu erwärmen einwirken

lässt. Das voluminöse, weisse Salz verwandelt sich allmählich in einen schwach graugelb gefärbten, schwereren, krystallinischen Körper, der in Wasser unlöslich ist und sich aus Alkohol, jedoch nicht ohne Verlust, umkrystallisiren lässt.

0.2247 g aus Alkohol umkrystallisirte und im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0.1290 g Wasser und 0.6325 g Kohlensäure; aus 0.2965 g wurden 41.0 ccm Stickstoff bei 15.5° t und 772.6 mm B., aus 0.2135 g wurden 30.6 ccm Stickstoff bei 14.0° t und 765.1 B. erhalten.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{15}N_3$
C	76.72	—	77.04 pCt.
H	6.39	—	6.04 »
N	16.44	16.98	16.91 »

Vorsichtig mit Schwefelsäure, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- auch mit Salpetersäure behandelt, giebt die Base die entsprechenden Salze, welche aus Wasser in feinen Nadeln krystallisiren; die beiden letzteren zersetzen sich sehr leicht.

Wird die salzsaure Verbindung einige Zeit mit Wasser gekocht, nach dem Erkalten von etwa unverändert gebliebenem Salz abfiltrirt und das Filtrat eingeeengt, so erhält man Krystallnadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 154° schmelzen. Beim Eindampfen des Filtrates entweicht mit den Wasserdämpfen Anilin, in den letzten Mutterlaugen liess sich Salmiak nachweisen. Die Vermuthung, dass das Zersetzungsproduct Succinanil sei, wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

0.3103 g Substanz gaben 21.65 ccm Stickstoff bei 15.5° t und 749.5 mm B.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_4O_2N(C_6H_5)$
N.	8.04	8.02 pCt.

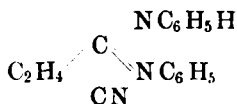
Alkohol wirkt nicht so schnell auf das Salz ein wie Wasser und zwar um so langsamer, je weniger er von letzterem enthält. Nachdem 10 g der salzsauren Verbindung mit etwa 500 ccm durch Aetzkalk entwässertem Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und der Alkohol abdestillirt worden war, schied sich noch etwa ein Drittel der unveränderten Substanz beim Erkalten aus. Aus dem Filtrat liessen sich mit Aether weisse Blättchen (3.3 g) abscheiden, die nach dem wiederholtem Lösen in Alkohol und Fälen mit Aether bei 125.5° schmelzen und in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren auf dem Wasserbade 3.0 g eines braunen dickflüssigen Rückstandes, welcher zwischen 182°—206° destillirte, wobei nur der letzte Rest verkohlte. Das Destillat bestand aus Anilin, welchem anscheinend etwas Aethylanilin beigemengt war. Letzteres konnte jedoch wegen der geringen Menge des Destillats nicht mit Sicherheit identificirt werden.

Bei der Analyse gaben:

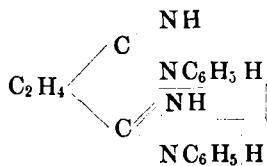
0.2323 g der bei 125.5° schmelzenden Substanz 0.1440 g und 0.4790 g Kohlensäure; aus 0.2588 g wurden 26.0 ccm Stickstoff bei 16.5° t und 747.5 mm B. erhalten; 0.2275 g gaben 0.1267 g Chlorsilber und 0.2621 g (von einer anderen Darstellung) gaben 0.1465 g Chlorsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{13}N_2O_2$, HCl	
C	56.24	—	56.11	pCt.
H	6.90	—	6.64	»
N	11.50	—	10.95	»
Cl	13.77	13.81	13.82	»

Von den beiden Möglichkeiten, dass bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Aethylencyanid entweder nur eine der Cyangruppen des Bernsteinsäurenitrils verändert wird, wodurch ein Körper von der Constitution



entstehen könnte, oder dass beide Cyangruppen in Mitleidenschaft gezogen werden, hat der erste Fall von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit und würde eine Amidinsäure oder ein Amidamidin als Zersetzungsproducte in Aussicht stellen, welche nicht erhalten wurden. Es ist vielmehr anzunehmen, dass durch directe Vereinigung von Aethylencyanid und Anilin sich zunächst der Bernthsen'schen Reaction entsprechend:

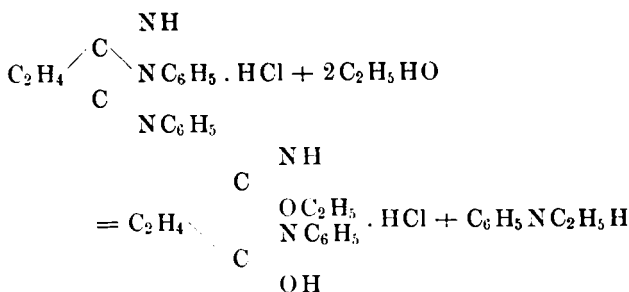


Diphenylsuccinamidin bildet, welches sogleich in Imidin und Ammoniak zerfällt. Der Zerfall erfolgt, wie ein Versuch lehrte, nicht erst beim Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser. Auch als die Schmelze direct mit über Kalk entwässertem Alkohol kalt ausgezogen wurde, blieb ein Rückstand, dessen Chlorgehalt (13.0 pCt.) dem des salzsauren Succinimidins (12.4 pCt.) nahezu entsprach.

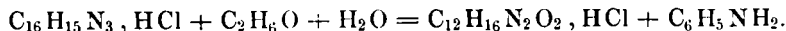
Fasst man den Vorgang in der angedeuteten Weise auf, so giebt sich für die Ammoniakabspaltung der Austritt einer der beiden Imidgruppen von selbst, es bleibt nur zweifelhaft, ob die noch fehlenden Wasserstoffatome von den beiden Amidgruppen oder von einer derselben und der zweiten Imidgruppe geliefert werden.

Die Entstehung der beschriebenen Zersetzungsproducte erklärt sich am einfachsten durch die erste Annahme, welche in der Structurformel durch Linien angedeutet ist.

Die Zersetzung durch Alkohol stellt neben der Verbindung $C_{12}H_{16}N_2O_2$, HCl, welche sich als ein Phenylsuccinimidoäthyläther auffassen lässt, Aethylanilin als Nebenproduct in Aussicht:

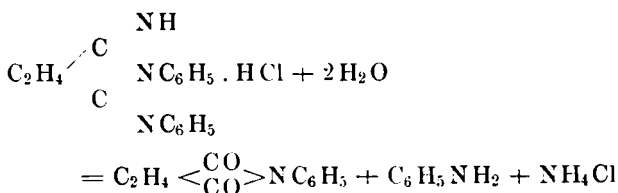


Die Bildung von Anilin als Nebenproduct würde die Mitwirkung von 1 Molekül Wasser bei der Zersetzung erfordern:

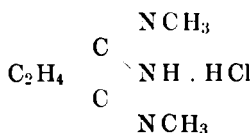


Hierfür spricht auch der Umstand, dass die Zersetzung mit wasserhaltigem Alkohol leichter von Statten geht. Durch Kochen mit 95procentigem Alkohol wurde der Phenylsuccinimidoäther zuerst erhalten.

Die Zersetzung durch Wasser findet durch folgende Gleichung ihren Ausdruck:



Früher hat bereits A. Pinner¹⁾ durch Einwirkung von Methylamin auf den salzsauren Succinimidoäthyläther salzsaures Dimethylsuccinimidin erhalten, welchem er die Formel:



zuschreibt. Dasselbe wird durch Platinchlorwasserstoffsäure zersetzt, wobei sich das Platinsalz des Methylamins bildet, während das salzsaure Diphenylsuccinimidin mit Platinchlorwasserstoffsäure quantitativ

¹⁾ Diese Berichte XVI, 165S.

die beschriebene Platinverbindung liefert. Ein eingehender Vergleich beider Imidine muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Diphenylsuccinimidin leicht zu einer Ammoniumbase.

Königsberg i. Pr., den 10. Juni 1887.

398. S. Ruhemann und S. Skinner: Ueber Anacardsäure.

(Eingegangen am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Oel der Früchte von *Anacardium occidentale* ist bereits von Städeler (Ann. Chem. Pharm. 63, 137) untersucht worden. Derselbe erkannte, dass es eine bei 26° schmelzende Säure, Anacardsäure, und einen Körper, Cardol, enthält, welcher eine dem Cantharidin ähnliche Wirkung auf die Haut ausübt. Da wir in den Besitz einer grösseren Menge jener Früchte gelangt sind, welche man hier wegen ihrer Eigenschaft explosionsartig abzubrennen, wenn sie für einige Augenblicke in eine Flamme gehalten werden, allgemein als Feuerwerknüsse bezeichnet, haben wir das in ihnen in reichlicher Menge vorhandene Oel einem erneuten Studium unterworfen. Ein solches erschien uns zumal auch deswegen wünschenswerth, als die für die Anacardsäure von Städeler aus seinen Analysen abgeleitete Formel $C_{44}H_{32}O_7$ sich nicht leicht den neueren Atomgewichten anpassen lässt.

Behufs Abscheidung der Säure verfahren wir wie Städeler: Der ätherische Auszug des Pericarps der Nüsse wurde nach Entfernung des Aethers in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd digerirt und alsdann filtrirt. Das auf dem Filter neben einem Ueberschusse des Fällungsmittels zurückbleibende Bleisalz der Säure wurde mit Wasser angerührt, mit Schwefelammonium zerlegt und die Anacardsäure aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung ihres Ammoniumsalzes durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden. Sie erscheint dann als weiche Masse, welche in der Kälte erstarrt, und zeigt nach weiterer Reinigung, welche durch Wiederholung jenes Processes erzielt wurde, den vom genannten Forscher angegebenen Schmelzpunkt. Die von dem Beisalze abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen des Alkohols ein braunes Oel, Städeler's Cardol.

Wir haben zunächst die Anacardsäure in Arbeit genommen und erlauben uns über das bis jetzt gewonnene Resultat zu berichten.